

Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Galliumphosphid auf Silizium



DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Andreas Beyer
aus Frankenberg

Marburg, 2012

Vom Fachbereich Physik der Phillips-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als
Dissertation am 19.06.2012 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. K. Volz

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Heimbrod

Tag der mündlichen Prüfung 27.06.2012.

Wer aufhört, besser werden zu wollen, hört auf, gut zu sein.

Marie von Ebner-Eschenbach

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Halbleiter	5
2.2	Besonderheiten des Galliumphosphid/Silizium-Materialsystems	8
2.3	Wechselwirkung hochenergetischer Elektronen mit kristallinen Materialien	13
2.3.1	Elektronenbeugung	15
2.3.2	Rutherfordstreuung	25
2.3.3	Inelastische Wechselwirkung	26
2.4	Grundlagen zur Simulation von HAADF-Intensitäten	28
3	Experimentelle Methoden	35
3.1	Wachstum von GaP auf Si mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie .	35
3.2	Selektives Ätzen mit anschließender Rasterkraftmikroskopie	38
3.3	Beugung niederenergetischer Elektronen an der Si-Puffer-Oberfläche . . .	40
3.4	Transmissionselektronenmikroskopie	40
3.4.1	TEM-Pobenpräparation	41
3.4.2	Aufbau des TEM	44
3.4.3	Konventionelle Dunkelfeldabbildungen	45
3.4.4	Konvergente Elektronenbeugung zur Polaritätsbestimmung	47
3.4.5	Hochaufgelöste TEM	48
3.4.6	Hochaufgelöstes HAADF	49
3.4.7	Aberrationen magnetischer Linsen und deren Korrektur	51
3.4.8	Strainmapping	56
4	Ergebnisse	59
4.1	Simulation von HAADF-Intensitäten	59
4.1.1	Gültigkeit der Näherung absorptiver Potentiale	59
4.1.2	Einfluss von Probendicke und Komposition	61

4.1.3	Einfluss der Mikroskopparameter auf die HAADF-Intensität	67
4.2	Untersuchung der GaP/Si-Grenzfläche	73
4.2.1	Rasterkraftmikroskopie an der Grenzfläche	74
4.2.2	Bestimmen der Oberflächenrekonstruktion des Si mittels LEED . .	77
4.2.3	Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie an GaP/Si-Hetero- strukturen	80
4.2.4	HAADF an der GaP/Si-Grenzfläche	85
4.2.5	Struktur der Grenzfläche	100
4.2.6	Gezielte Veränderung der Grenzfläche	105
4.2.7	Untersuchung der inversen Si/GaP-Grenzfläche	114
4.2.8	Verifizierung der Durchmischung mittels EDX-Messungen	120
4.3	Struktur der Antiphasendomänen	122
4.3.1	Konventionelle TEM an APDs	122
4.3.2	STEM-Untersuchungen von APDs	124
5	Zusammenfassung und Ausblick	143
6	Summary	147
	Literaturverzeichnis	149
	Abkürzungsverzeichnis	163
A	Lebenslauf	165

KAPITEL 1

Einleitung

Albert Einstein postulierte 1905, dass die Lichtgeschwindigkeit die höchste erreichbare Geschwindigkeit darstellt [1]. Diese Grundfeste der modernen Physik wurde Ende 2011 erschüttert, als Neutrinos detektiert wurden, die sich um 0,0025% schneller bewegten als Licht [2]. Wenige Monate später zeigte sich jedoch, dass es sich bei diesen überschnellen Neutrinos höchstwahrscheinlich um einen Messfehler handelte [3]. Einsteins Aussage bleibt also auch nach über 100 Jahren gültig.

Obwohl Licht somit das schnellste Trägermedium für Informationen darstellt, hat es sich in der Kommunikationstechnik nicht vollends durchgesetzt. Moderne Computer basieren noch immer auf dem Transport von Elektronen, deren Mobilität aufgrund ihrer Masse limitiert ist. Das schlägt sich darin nieder, dass sich die Taktraten von Prozessoren in den letzten fünf Jahren nicht signifikant gesteigert hat. Bereits 2006 waren Prozessen mit einer Taktfrequenz von 3,6 GHz kommerziell erhältlich und auch heute wird dieser Wert kaum überschritten. Trotz Bestrebungen mehrere Operationen pro Takt auszuführen und massiver Parallelisierung durch Mehrkernprozessoren zeigt sich, dass die Silizium-basierte Technologie zusehends an ein physikalisches Limit gelangt.

Eine Möglichkeit dieses Limit zu umgehen, bietet die Verwendung von III/V-Halbleitern. Es existieren III/V-Materialien, wie beispielsweise Galliumarsenid (GaAs), die eine höhere Elektronen-Mobilität aufweisen und effizienter Licht generieren als Silizium (Si). Die Kombination von III/V-Material mit Si ermöglicht eine Vielzahl neuer optoelektronischer Bauelemente wie hocheffiziente Solarzellen, Kanalschichten mit hoher Elektronen-Mobilität oder einen Laser auf Si-Basis.

In dieser Arbeit sollen Heterostrukturen aus Galliumphosphid (GaP) und Si untersucht werden. Da GaP eine ähnliche Kristallstruktur und Gitterkonstante wie Si besitzt, kann es als Modellsystem eines III/V-Materials auf Si dienen. Die atomare Struktur der GaP/Si-Grenzfläche ist nicht trivial. Aufgrund von Ladungen und Verspannungen, die

vom Unterschied der Gitterkonstanten beider Materialien herrühren, können Austauschprozesse zwischen GaP und Si stattfinden. Demnach muss die reale Grenzfläche nicht abrupt sein sondern kann deutlich komplexer sein. Zudem können beim Wachstum von GaP auf Si Defekte entstehen. Am häufigsten werden sogenannte Antiphasendomänen (APDs) beobachtet, die an monoatomaren Stufen des Si nukleieren. Die Ladungen und Verspannungen an den APDs und der Grenzfläche können die Effizienz eines Bauelements negativ beeinflussen. Der tatsächliche Einfluss hängt von der atomaren Struktur ab, daher werden Information über die lokale chemische Zusammensetzung auf Sub-Angstroem Skala benötigt.

Aufgrund der geringen Wellenlänge von Elektronen¹, bietet die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die auf Knoll und Ruska zurückgeht [4], eine Möglichkeit Einblick in diese Größenskala zu erlangen. Wegen der Aberrationen der dabei verwendeten magnetischen Linsen, können nicht die Auflösungen erreicht werden, die von der Wellenlänge der Elektronen zu erwarten wären. Durch die Korrektur der dominierenden sphärischen Aberration (beschrieben durch den Aberrationskoeffizienten C_S) der Linsen eines TEM ist es mittlerweile möglich, atomare Auflösungen zu erreichen[5]. Für die chemische Analyse auf atomarer Skala eignet sich insbesondere die, von Crewe und Mitarbeitern entwickelte, Rastertransmissionselektronenmikroskopie (*scanning transmission electron microscope* STEM) [6]. Mit einem STEM gelang es schon 1970 einzelne schwere Atome auf einem Kohlenstoff-Trägersubstrat abzubilden [7]. Durch den Einzug der Korrektorentechnik in die STEM [8] ist es möglich einen fein fokussierten Elektronenstrahl mit Ausdehnungen unterhalb eines Angstroems zu erzeugen. Das kommt besonders der *High-angle annular dark field*-Technik (HAADF-Technik) zu Gute. Aufgrund ihrer kernladungszahlabhängigen Intensität wird diese oft als *Z-Kontrast-Abbildung* bezeichnet. Mit dieser Technik ist es heute möglich, die chemische Zusammensetzung einzelner Atomsäulen in Kristallen zu bestimmen.

In dieser Arbeit werden sowohl konventionelle TEM-Methoden als auch korrigierte STEM eingesetzt um die GaP/Si-Heterostrukturen vollständig zu charakterisieren. Mittels geeigneter Simulationen wird überprüft, inwieweit die häufig angewandte, simple Interpretation in Form von Z-Kontrast gültig ist. Aus der Kombination hochauflösender HAADF-Aufnahmen mit Simulationen sollen quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Grenzfläche und eventuell auftretender APDs getroffen werden. Dieses Wissen über die chemische Struktur soll dazu genutzt werden, um zu verstehen, wie sich die Grenzfläche und Defekte während des Wachstums ausbilden und die kristalline

1 Die relativistische Wellenlänge eines mit 300 kV beschleunigten Elektrons beträgt etwa 2 pm.

Qualität der Heterostrukturen durch angepasste Wachstumsbedingungen zu optimieren.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 sollen die, für das Verständnis der Arbeit nötigen, Grundlagen behandelt werden. Den Anfang bilden dabei die untersuchten anorganischen Halbleiter. Nachdem deren relevante Eigenschaften beschrieben wurden, wird das Augenmerk auf das im speziellen betrachtete GaP/Si-Materialsystem gelegt. Da der Großteil der, in dieser Arbeit verwendeten, abbildenden Methoden auf der Wechselwirkung von Elektronen mit kristallinen Halbleiterproben beruht, werden die zu Grunde liegenden Mechanismen und deren quantitative Simulation betrachtet.

Im dritten Kapitel, *Experimentelle Methoden*, wird zunächst die Herstellung der Proben mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (*metal organic vapor phase epitaxy*, MOVPE) behandelt. Das Hauptaugenmerk des Abschnitts liegt auf der Vorstellung der verwendeten Charakterisierungsmethoden und insbesondere den TEM- und STEM-Untersuchungen.

Die gewonnenen Ergebnisse werden in Kapitel 4 vorgestellt. Der Abschnitt beginnt mit Vorüberlegungen und Simulationen zu HAADF-Intensitäten von GaP/Si-Heterostrukturen, um geeignete experimentelle Bedingungen zu finden. Darauf folgend sollen die verschiedenen experimentellen Methoden angewendet werden, um die Grenzfläche auf atomarer Skala zu charakterisieren. Im Anschluss daran werden auch die auftretenden APDs hochaufgelöst untersucht.

Den Abschluss der Arbeit bildet Kapitel 5, in dem die gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst werden und ein Ausblick auf mögliche weitere Experimente gegeben wird.

KAPITEL 2

Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die relevanten Eigenschaften der untersuchten Materialien vorgestellt werden. Ebenso wird die Wechselwirkung von Elektronen mit Materie dargestellt, da der Großteil der in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden auf dieser Wechselwirkung beruht. Dazu werden in Abschnitt 2.1 zunächst Halbleiter und insbesondere deren Struktur betrachtet. Anschließend wird in Abschnitt 2.2 der besondere Fall eines III/V-Materials auf Si und die daraus resultierenden Herausforderungen näher beleuchtet. In Abschnitt 2.3 werden die unterschiedlichen Elektron-Materie-Wechselwirkungsmechanismen, die dem Kontrast in TEM-Aufnahmen zu Grunde liegen, behandelt, bevor in Abschnitt 2.4 schließlich die Vorgehensweise zur Simulation von HAADF-Messungen auf Grundlage dieser Wechselwirkungen beschrieben wird. Dabei wird darauf eingegangen, welche Näherungen gemacht werden müssen.

2.1 Halbleiter

Halbleiter zeichnen sich beim absoluten Temperaturnullpunkt durch ein vollkommen mit Ladungsträgern gefülltes Valenzband und ein leeres Leitungsband aus. Die beiden Bänder sind energetisch durch die *Bandlücke* voneinander separiert. Die Größe der Bandlücke liegt im Bereich zwischen 0 und etwa 3,5 eV. Wenn sich das absolute Minimum des Leitungsbandes eines Halbleiters bei einem Impuls von $\vec{k} = 0$ befindet, wird dieser als direkt bezeichnet. Bei direkten Halbleitern genügt ein Photon geeigneter Energie, damit ein Elektron die Bandlücke überwinden kann. Bei indirekten Halbleitern, deren Leitungsbandminimum bei $\vec{k} \neq 0$ liegt, wird dafür ein weiteres Teilchen, ein Phonon, benötigt um den Impuls zu übertragen. Die in dieser Arbeit betrachteten Halbleiter weisen eine periodische Anordnung der Atome zu einem Kristall auf. Diese Periodizität wird beschrieben durch

den *Verschiebungsvektor* \vec{R} :

$$\vec{R} := u \cdot \vec{a}_1 + v \cdot \vec{a}_2 + w \cdot \vec{a}_3 , \quad (2.1)$$

wobei $\vec{a}_{1,2,3}$ die *Gittervektoren* und u, v, w ganze Zahlen sind. Die Eigenschaften des Kristalls an der Position \vec{r} sind die selben wie an der Position $\vec{r} + \vec{R}$.

Da im Rahmen dieser Arbeit Heterostrukturen aus GaP und Si untersucht werden, ist deren Kristallstruktur von besonderem Interesse. Als Element der vierten Hauptgruppe besitzt Si vier Elektronen in der äußeren Schale, die 3 p-Orbitale überlagern sich mit dem s-Orbital zu vier gleichwertigen *sp³-Hybrid Orbitalen*. Im Festkörper bildet Si kovalente Bindungen zu vier Nachbaratomen, daraus ergibt sich eine tetragonale Symmetrie mit einem Winkel von 109,5° zwischen zwei Bindungen. Si kristallisiert in der *Diamantstruktur*. Diese besteht aus zwei kubisch-flächenzentrierten (*face centered cubic*, fcc) Untergittern, welche um 1/4 der Raumdiagonalen [111] gegeneinander verschoben sind. GaP hingegen weist die *Zinkblendestruktur* auf. Diese besitzt die gleichen Atompositionen wie die Diamantstruktur, wobei eines der fcc-Untergitter mit Gruppe-III- und das andere mit Gruppe-V-Atomen besetzt ist. Im Folgenden wird dabei stets ein Ga-Atom an Position (0,0,0) gesetzt womit sich ein P-Atom an der Position (1/4, 1/4, 1/4) befindet. Die kubischen Einheitszellen von GaP und Si sind in Abbildung 2.1 in der [001]-Projektion (Abbildungsteil (a) und (d)), $[\bar{1}10]$ -Projektion (Abbildungsteil (b) und (e)) und [110]-Projektion (Abbildungsteil (c) und (f)) dargestellt. Die Farbkodierung hier und im Folgenden: Si rot, Ga gelb und P schwarz.

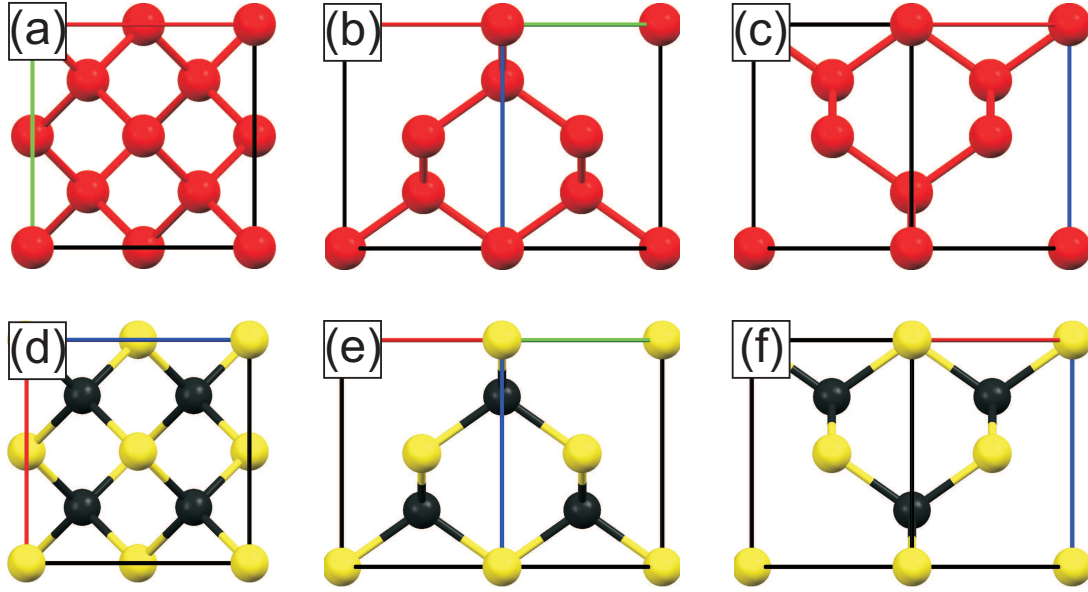


Abbildung 2.1: Kristallmodelle der Einheitszellen von Si und GaP: Si in [001]- (a), $[\bar{1}10]$ - (b) und [110]-Projektion (c) und gleiche Projektionen der GaP Einheitszelle in (d), (e) und (f). (Si-Atome sind rot, Ga-Atome gelb und P-Atome in schwarz dargestellt.)

Um die Wechselwirkung eines Kristalls mit Elektronen zu verstehen, ist es vorteilhaft auch den Impulsraum zu betrachten. Zusätzlich zum Gitter im Realraum kann daher das *reziproke Gitter* im Impulsraum definiert werden. Dieses wird aufgespannt durch die Basisvektoren \vec{b}_1 , \vec{b}_2 und \vec{b}_3 , die sich wie folgt aus den Gittervektoren im Realraum berechnen:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad (2.2)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad (2.3)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}. \quad (2.4)$$

Demzufolge gilt zwischen den Basisvektoren des Gitters im reziproken Raum und im Ortsraum die Beziehung:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \text{ mit } i, j = 1, 2, 3 \text{ und } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{falls } i = j \\ 0 & \text{falls } i \neq j \end{cases}. \quad (2.5)$$

Analog zum Translationsvektor \vec{R} im Ortsraum (Gleichung 2.1) wird der *reziproke Gittervektor* \vec{g}_{hkl} durch

$$\vec{g}_{hkl} = h \cdot \vec{b}_1 + k \cdot \vec{b}_2 + l \cdot \vec{b}_3 \quad (2.6)$$

definiert. Die dabei auftretenden ganzen Zahlen h, k und l werden als *Millersche Indizes* bezeichnet. Sie stellen die Komponenten des Vektors dar, der in kubischen Gittern senkrecht auf einer Schar von Ebenen im Ortsraum steht. Mit Hilfe dieser Indizes können also Ebenenscharen im Kristall eindeutig bezeichnet werden.

2.2 Besonderheiten des Galliumphosphid/Silizium-Materialsystems

Heutzutage ist Silizium einer der meist verwendeten und am besten verstandenen Halbleiter. Aufgrund seiner sehr guten elektrischen Eigenschaften ist es für viele Anwendungen unabdingbar, so ist ohne Si kein moderner Computer denkbar. Das Si birgt jedoch auch Nachteile, die von seiner indirekten Bandstruktur herrühren. Aufgrund der daraus resultierenden geringen Effizienz ist es für optische Anwendungen nur bedingt geeignet.

Es existieren III/V-Materialien mit direkten Bandlücken und sehr guten optischen Eigenschaften, darunter die binären Halbleiter GaAs und InP aber auch ternäre und quaternäre Verbindungen. Die Kombination der reifen Si-Technologie mit den viel versprechenden optischen Eigenschaften der III-V-Halbleiter ermöglicht eine Vielzahl neuer Anwendungen wie hocheffiziente Solarzellen, Kanalschichten mit sehr hoher Elektronen-Mobilität [9] oder einen Laser auf Si-Substrat [10]. Das Wachstum eines solchen Lasers könnte direkt in den verbreiteten *complementary metal-oxide semiconductor* (CMOS)-Prozess eingebunden werden und somit in Zukunft in Bauelementen die Kommunikation mit Licht an Stelle von Elektronen ermöglichen.

Beim Betrachten der Karte der III/V-Halbleiter (Abb. 2.2), in der die Energielücke eines Halbleiters gegen seine Gitterkonstante bei Raumtemperatur aufgetragen ist (Werte übernommen aus [11]), ist erkennbar, dass die Gitterkonstante von GaP gerade einmal 0,3% von der des Si abweicht. Daher kann GaP fast gitterangepasst auf Si abgeschieden werden und eine Vielzahl von Defekten, die von Verpannung herrühren können, spielen keine Rolle. GaP ist zwar wie das Si ein indirekter Halbleiter, aber es kann als Puffer zwischen Si und anderen optisch aktiven III/V-Material dienen. Als optisch aktives Material steht beispielsweise Ga(NAsP) zur Verfügung, dessen Potential bereits demonstriert wurde, sowohl auf GaP-Substrat als auch auf Si [12, 13].

Aufgrund seiner Kristallstruktur und seiner Gitterkonstante ist GaP dem Si am ähnlichsten, und stellt daher ein geeignetes Modellsystem für das Wachstum von III/V-

Material auf Si dar. Beim epitaktischen Wachstum von GaP auf Si treten einige Herausforderungen auf, die im Folgenden beschrieben werden.

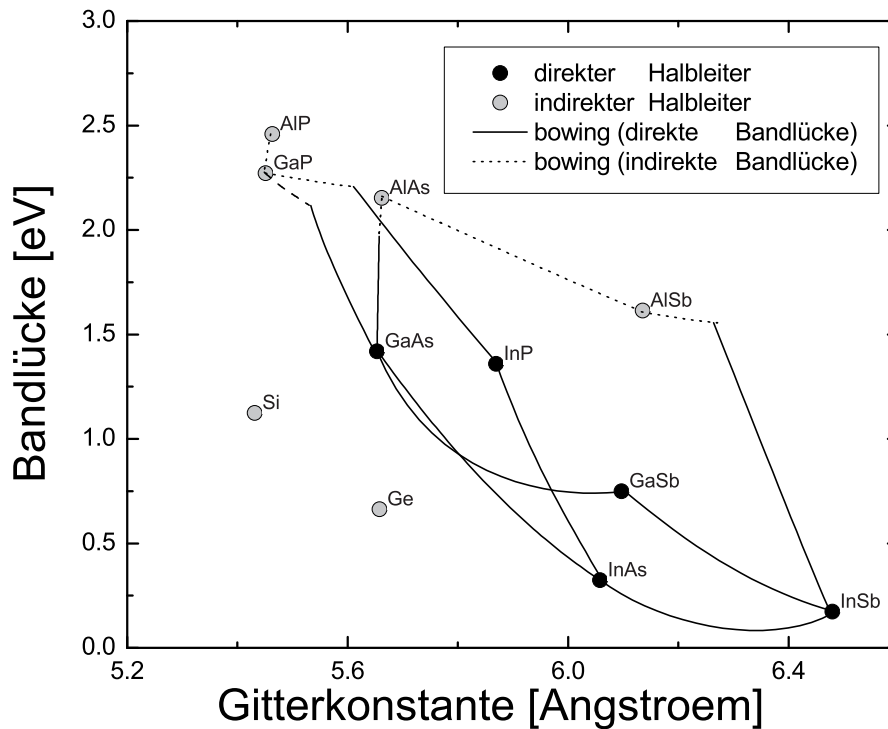


Abbildung 2.2: Bandlücke gegen Gitterkonstante relevanter Halbleiter. (Werte übernommen aus [11].)

Ladungsneutralität an der Grenzfläche

Ein grundlegendes Problem beim Wachstum von III/V-Material auf Si ist, dass die einfachst anzunehmende, abrupte Grenzfläche nicht ladungsneutral ist. Aufgrund der unterschiedlichen Anzahl von Valenzelektronen bewirkt beispielsweise jede P-Si-Bindung eine positive Ladung von $e/4$, wohingegen pro Ga-Si-Bindung eine negative Ladung von $-e/4$ aufgebaut wird, dabei bezeichnet e die Elementarladung. Dies ist in Abbildung 2.3 (a) am Beispiel einer reinen P-Si dominierten Grenzfläche skizziert. Für eine Ga-Si dominierte Grenzfläche gilt die folgende Diskussion analog. Die einfachste Lösung wäre, in der ersten, mit I gekennzeichneten, Lage, die Hälfte der Si-Atome durch Ga-Atome zu ersetzen, bzw. die Hälfte der P-Atome in Lage II durch Si-Atome zu ersetzen. Eine solche Grenzfläche mit einer Monolage Durchmischung wurde für Galliumarsenid (GaAs) auf Germanium (Ge), einem anderem Beispiel für III/V-Material auf Gruppe-IV-Substrat, aufgrund der auftretenden *Dipolverschiebung* als energetisch ungünstig berechnet [14]. Stattdessen wurde ein Modell mit zwei Lagen Durchmischung vorgeschlagen. Ein analoges Modell für das

GaP/Si-Materialsystem ist in Abbildung 2.3 (b) dargestellt. Hierbei sind in Lage I 1/4 der Si-Atome durch Ga ersetzt und in Lage II 1/4 der P-Atome durch Si.

Die Gültigkeit dieses Modells ist für GaP auf Si fragwürdig, da die Dipolverschiebung von der Kernladung der beteiligten Elemente abhängig ist. Bereits für das GaAs/Ge-Materialsystem wurden Abweichungen der realen Dipolverschiebung zum Modell gefunden [14]. Bisher existieren keine Untersuchungen über die atomare Struktur der GaP/Si Grenzfläche, da solche inneren Grenzflächen experimentell schwer zu adressieren sind. Hochaufgelöste HAADF-Untersuchungen könnten hingegen die reale Struktur der Grenzfläche offenbaren.

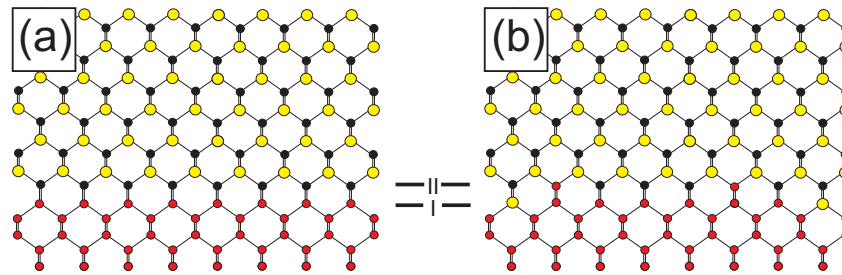


Abbildung 2.3: Vereinfachtes Modell der Grenzfläche: Geladene Grenzfläche (a) und ladungsneutrale Grenzfläche mit zwei Monolagen Durchmischung nach [14](b). (Si-Atome sind in rot, Ga- und P-Atome in gelb bzw. schwarz dargestellt.)

Antiphasendomänen

Wie bereits zuvor beschrieben handelt es sich bei GaP, aufgrund seiner zweiatomigen Basis, im Vergleich zu Si um ein polares Material. Es kann also in zwei verschiedenen Polaritäten vorliegen. Dies ist am einfachsten in einer $\{110\}$ -Projektion des Kristalls zu erkennen. In dieser Projektion sind die Ga und P-Atome hantelförmig übereinander angeordnet, ein solches Paar wird daher im Folgenden mit dem englischen Begriff *Dumbbell* bezeichnet. Abhängig von der Anordnung der Atome in einem Dumbbell wird nun die Polarität definiert. Ein Kristall wird als Ga-polar bezeichnet, wenn das Ga oberhalb des P sitzt und als P-polar, wenn das P oberhalb des Ga gelegen ist. Die beiden Fälle sind in Abb. 2.4 (a) durch einen roten bzw. blauen Kreis markiert. Dies hat zur Folge, dass die in dieser Projektion sichtbaren $\{111\}$ -Ebenen im ersten Fall Ga-terminiert und im zweiten Fall P-terminiert sind. In welcher Polarität das GaP auf dem Si aufwächst ist nicht a priori bekannt und wurde bereits in [15, 16] untersucht.

Treten Stufen mit der Höhe eines ungeraden vielfachen einer Monolage im Silizium auf, wächst das GaP auf den beiden Terrassen in umgekehrter Polarität auf. Je nach Anteil am Gesamtkristall wird eine Polarität als Hauptphase und die andere als *Antiphasendomäne* (*anti-phase domain*, APD) bezeichnet. Dort wo Domänen unterschiedlicher Polarität aufeinander treffen, bildet sich eine *Antiphasengrenze* (*anti-phase boundary*, APB) [17].

Diese ist ausgezeichnet durch die auftretenden falschen homopolaren Bindungen zweier P-Atome, bzw. zweier Ga-Atome. APBs sind daher geladene Defekte, die das weitere Wachstum behindern oder eine unerwünschte Dotierung bewirken können. Dies kann zur Verringerung der Effizienz eines fertigen Bauelements führen, beispielsweise durch eine reduzierte Ladungsträgermobilität. Das mögliche Auftreten von APBs muss bei jeder Epitaxie von polarem III/V-Material auf unpolarem Material beachtet werden und wird in der Literatur beispielsweise für GaAs [18] und InP [19, 20] auf Si beobachtet.

Die chemische Komposition einer APB ist festgelegt durch die Kristallebene, auf der sie verläuft, und die Polarität des umliegenden Kristalls. Eine auf $\{110\}$ -Ebene verlaufende APB ist makroskopisch stets ladungsneutral, da abwechselnd falsche P-P und Ga-Ga Bindungen auftreten (vgl. Abb. 2.4 (a)). Eine auf $\{111\}$ verlaufende APB hingegen ist je nach Polarität des umliegenden Kristalls P- oder Ga-reich. Für den Fall, dass die Hauptphase P-polar ist, besteht die $\{111\}$ -APB allein aus Ga-Ga Bindungen (siehe Abb. 2.4 (b)), ist die Hauptphase jedoch Ga-polar, besteht sie nur aus P-P Bindungen (siehe Abb. 2.4 (c)).

Reale APBs können deutlich komplexere Formen annehmen. So sind auch höher indizierte Ebenen oder eine Facettierung auf unterschiedlichen Ebenen denkbar. Theoretische Berechnungen der Formationsenergie von APBs in GaAs und GaP legen die energetische Präferenz von $\{110\}$ -Ebenen nahe, auch $\{112\}$ - und $\{113\}$ - sind energetisch günstiger als die $\{111\}$ -Ebenen [21, 22].

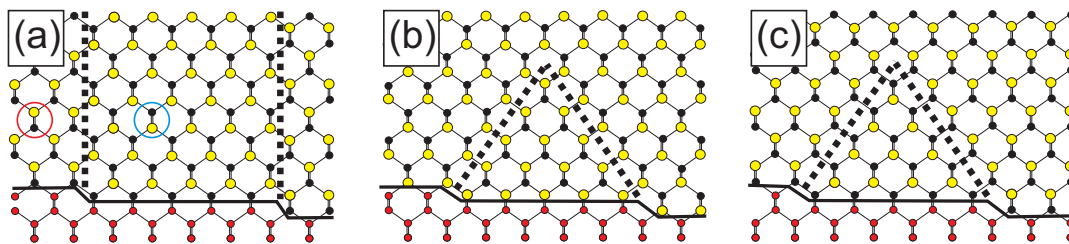


Abbildung 2.4: Vereinfachtes Modell der Antiphasendomänen: Ladungsneutrale $\{110\}$ -Grenze (a), Ga-reiche $\{111\}$ (b) und P-reiche $\{111\}$ -Grenze (c). (Si-Atome sind in rot, Ga- und P-Atome in gelb bzw. schwarz dargestellt.)

Verspannung

Bei der Abscheidung von Materialien gleicher Gitterkonstante aufeinander handelt es sich um *gitterangepasstes Wachstum* (vgl. Abb. 2.5 (a)). Dies ist bei GaP auf Si nahezu der Fall. Da sich die Gitterkonstanten leicht unterscheiden, spricht man von *pseudomorphem Wachstum* (vgl. Abb. 2.5 (b)). Das bedeutet, dass das GaP in der Wachstumsebene die Gitterkonstante des Si-Substrates annimmt. Da die natürliche Gitterkonstante des GaP größer ist als die des Si, ist es somit kompressiv verspannt und dehnt sich in Wachstums-

richtung aus. Beim Wachstum von Material kleinerer Gitterkonstante auf ein Substrat mit größerer Gitterkonstante spricht man hingegen von tensiler Verspannung. Das pseudomorphe Wachstum kann nur bis zu einer gewissen kritischen Schichtdicke stattfinden, die abhängig ist vom Unterschied der Gitterkonstanten der Materialien. Wird diese Dicke überschritten, ist es für den Kristall energetisch günstiger zu relaxieren, d.h. die aufgewachsene Schicht nimmt die Gitterkonstante des unverspannten Materials an und an der Grenzfläche werden Versetzungen gebildet. Ein solches *metamorphes Wachstum* (vgl. Abb. 2.5 (c)) ist bei den in dieser Arbeit untersuchten, dünnen GaP-Schichten auf Si nicht zu erwarten. Es kann aber bei anderen Materialsystemen bewusst ausgenutzt werden um Materialien mit sich stark unterscheidenden Gitterkonstanten aufeinander abzuscheiden [23].

Des Weiteren muss beachtet werden, dass III/V-Material und Si deutlich unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Si beträgt bei 300 K $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [24], wohingegen der von GaP bei gleicher Temperatur mit $4,63 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ deutlich größer ist [25]. Dadurch ist die Verspannung nicht konstant, sondern abhängig von der Temperatur. Unter der vereinfachenden Annahme, dass die Ausdehnungskoeffizienten sich nicht mit der Temperatur ändern, ergibt sich aus einer Gitterfehlانpassung von $\Delta a/a = 0,36\%$ bei Raumtemperatur bei den beim Wachstum Temperaturen von bis zu 675°C ein Wert von $\Delta a_{\text{growth}}/a_{\text{growth}} = 0,5\%$.

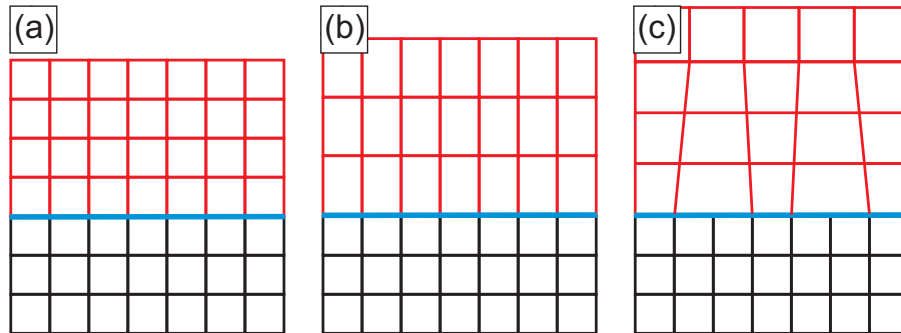


Abbildung 2.5: Unterscheidbare Wachstumsmodi: Gitterangepasstes Wachstum (a), Pseudomorphes Wachstum (b) und metamorphes Wachstum (c).

Verspannungen treten nicht nur an Grenzflächen auf, sondern auch in der Nähe von Kristalldefekten. Im Fall von GaP auf Si sind insbesondere APBs von Interesse. An diesen können aufgrund der homopolaren Bindungen, deren Länge sich von den kovalenten Bindungen unterscheiden, Verspannungen auftreten. Die tatsächliche dreidimensionale Verspannung eines Systems wird durch den *Verspannungstensor* ε_{ij} beschrieben. Die auf zwei Dimensionen vereinfachte Herleitung wird anhand von Abbildung 2.6 im Folgenden kurz beschrieben.

Auf ein infinitesimal kleines Gebiet mit Kantenlängen dx und dy wirkt das Verzerrungsfeld

$$\vec{u}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \end{pmatrix}.$$

Die Eckpunkte A, B, C und D gehen über in A'=A, B', C' und D'. Die Komponenten des Verspannungstensor ergeben sich aus den partiellen Ableitungen

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= \frac{\partial u_x}{\partial x}, \\ \varepsilon_{yy} &= \frac{\partial u_y}{\partial y} \text{ und} \\ \varepsilon_{xy} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Angewendet auf das Beispiel der Heteroepitaxie (vgl. Abbildung 2.5) ist die ε_{zz} -Komponente des Verspannungstensors (die z-Achse ist wieder in Wachstumsrichtung definiert) korreliert mit der tetragonalen Verzerrung. Die Komponenten in der Ebene ε_{xx} und ε_{yy} hängen mit der Relaxation und die gemischten Terme mit der nicht tetragonalen Verzerrung zusammen. Wie die einzelnen Komponenten mit Hilfe von hochaufgelösten TEM- und STEM-Abbildungen bestimmt werden können, wird im Abschnitt 3.4.8 vorgestellt.

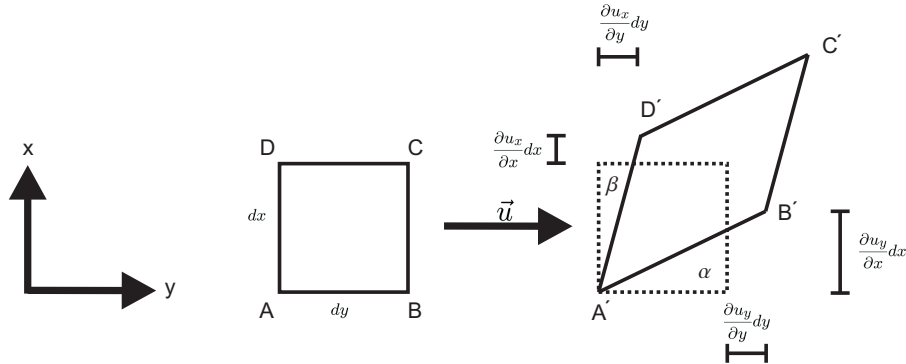


Abbildung 2.6: Herleitung des verspannungstensors: Das Verzerrungsfeld $\vec{u}(\vec{r})$ wirkt auf ein infinitesimal kleine Gebiet mit Eckpunkten A, B, C und D. Das resultierende verzerrte Gebiet hat die neuen Eckpunkte A', B', C' und D'.

2.3 Wechselwirkung hochenergetischer Elektronen mit kristallinen Materialien

Die Bildentstehung im TEM basiert auf der Wechselwirkung der Elektronen mit den untersuchten kristallinen Halbleitermaterialien. Dabei können verschiedene Klassen von

Wechselwirkungen unterschieden werden. Bleibt die Energie der einfallenden Elektronen erhalten, spricht man von elastischen Prozessen. Geben die Elektronen hingegen Energie an die Probe ab, handelt es sich um inelastische Prozesse. Eine weitere Unterscheidung erfolgt in kohärente Prozesse, bei denen die gestreuten Elektronenwellen eine feste Phasenbeziehung zueinander haben, und inkohärente Prozesse. Eine vereinfachte Übersicht der auftretenden Prozesse ist in Abbildung 2.7 (a) dargestellt.

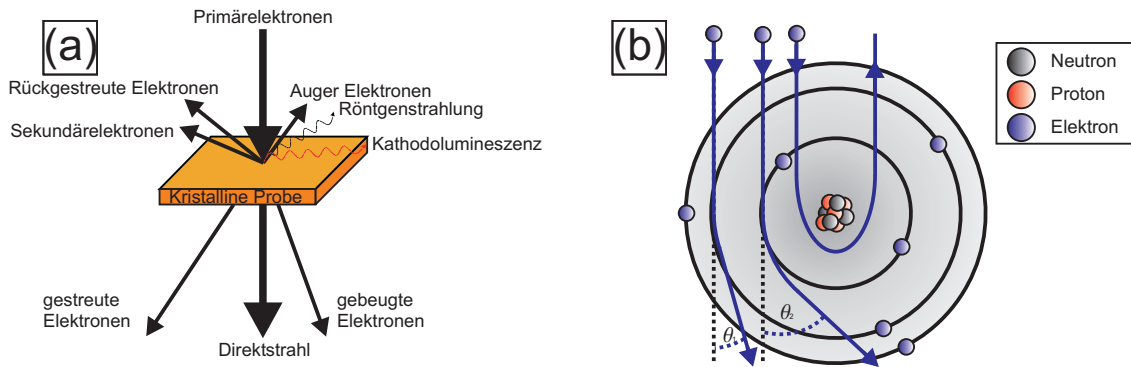


Abbildung 2.7: Übersicht der Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Probe (a) und Winkelabhängigkeit der Elektronenstreuung (b).

Die Prozesse, die für die Kontrastentstehung der verschiedenen benutzten TEM-Methoden verantwortlich sind, sollen in den folgenden Abschnitten behandelt werden.

Der Kontrast in konventionellen TEM-Methoden entsteht zumeist durch Beugung der Elektronen am periodischen Halbleiterkristall, dies ist ein kohärenter und elastischer Prozess. Daher rühren auch die Bezeichnungen Beugungskontrastabbildung für die Dunkelfeldtechnik und Phasenkontrastabbildung für die hochauflösende TEM. Die einfallenden Elektronen wechselwirken vorwiegend mit den, von der Elektronenhülle abgeschirmten, Kernen der Probenatome. Die dabei auftretenden Streuwinkel sind sehr gering (vgl. Abb. 2.7 (b)). Die Grundlagen dieser Wechselwirkung werden in Abschnitt 2.3.1 behandelt.

Der Kontrast in HAADF-Aufnahmen entsteht hauptsächlich durch thermisch diffuse Streuung (*thermal diffuse scattering*, TDS) der einfallenden Elektronen an den Gitterebenen der Probe. Bei diesem Prozess werden die Elektronen nahezu elastisch an den thermisch ausgelenkten Atomen der Probe gestreut, jedoch geht die Phaseninformation verloren, weshalb es sich also um einen inkohärenten Prozess handelt. Der Beitrag von kohärenter Streuung zum HAADF-Signal ist jedoch nicht auszuschließen und wird in der Literatur kontrovers diskutiert [26–28]. Für hohe Streuwinkel sind die Abschirmungseffekte der Elektronenhülle vernachlässigbar und die einfallenden Elektronen wechselwirken vorwiegend mit den unabgeschirmten Kernen der Probenatome (vgl. Abb 2.7 (b)). Diese Wechselwirkung (WW) wird phänomenologisch in Abschnitt 2.3.2 über die Rutherfordstreuung beschrieben, die quantitative Auswertung in Simulationen wird in Abschnitt

2.4 behandelt, in dem auch die Voraussetzungen für inkohärente Abbildung behandelt werden.

Der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) liegt die inelastische WW der Elektronen mit den Elektronen in der Probe zu Grunde. Diese führt zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung. Dieser Prozess wird in Abschnitt 2.3.3 näher beleuchtet.

2.3.1 Elektronenbeugung

Durch die WW der Elektronen mit den periodisch angeordneten Atomen des Kristalls werden die einfallenden Elektronen gebeugt. Die Elektronenbeugung ist der grundlegende Mechanismus bei der Kontrastentstehung in der konventionellen TEM und soll daher im Folgenden erläutert werden. Dabei bildet die kinematische Näherung den Anfang und die dynamische Theorie der Blochwellen den Abschluss.

Kinematische Näherung

Für sehr dünne Proben wird in der sogenannten *Kinematischen Näherung* vereinfachend angenommen, dass ein Elektron beim Durchgang durch die Probe nur einen einzigen Streuprozess erfährt, ohne danach weitere WW zu erfahren. Für steigende Probendicke und schwerere Elemente in der Probe ist die Näherung der Einfachstreuung nicht mehr gültig. Aufgrund des großen Massenunterschiedes zwischen den einfallenden Elektronen und den Atomen in der Probe kann zudem angenommen werden, dass kaum Energie übertragen wird. Für einen solchen quasielastischen Prozess kann daher sowohl Energie- als auch Impulserhaltung angenommen werden.

Streuung an einem einzelnen Atom

Zur Vereinfachung wird zunächst die WW des einfallenden Elektronenstrahls mit einem einzelnen Atom betrachtet. Die ortsabhängige Wellenfunktion $\Psi(\vec{r})$ des Elektrons muss die stationäre Schrödingergleichung

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) + \frac{8\pi^2 m e}{h^2} E \Psi(\vec{r}) = \frac{8\pi^2 m e}{h^2} \Phi(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) , \quad (2.8)$$

erfüllen, wobei m die relativistische Masse des Elektrons, e die Elementarladung, h das Plancksche Wirkungsquantum, E die kinetische Energie und Φ das Coulomb-Potential des streuenden Atoms ist. Bei dieser Gleichung handelt es sich um eine inhomogene Differentialgleichung deren Lösung sich additiv zusammensetzt aus der allgemeinen Lösung der homogenen Differentialgleichung ($\Phi = 0$) und einer speziellen Lösung der inhomogenen Gleichung.

Die homogene Differentialgleichung wird gelöst durch eine einfallende ebene Elektronenwelle der Form:

$$\Psi_0(\vec{r}) = \exp(-2\pi i \vec{k}_0 \vec{r}) , \quad (2.9)$$

wobei \vec{k}_0 den Wellenvektor der einfallenden Welle darstellt.

Die spezielle Lösung der inhomogenen Gleichung ergibt sich mit Hilfe einer Greenschen Funktion zu dem Integral

$$\Psi_S(\vec{r}) = \frac{2\pi m e}{h^2} \int_{\Omega} \frac{\exp(-2\pi i \vec{k}'(\vec{r} - \vec{r}'))}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Phi(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') d^3 r' , \quad (2.10)$$

wobei über das Volumen Ω des streuenden Atoms integriert wird und $k' = \frac{\sqrt{2m e E}}{h}$ gilt. In der kinematischen Näherung wird angenommen, dass das Elektron nur einmal gestreut wird, daher kann die Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}')$ im Integranden durch die unabgeschwächte einfallende Welle $\Psi_0(\vec{r}')$ ersetzt werden. Durch die berechtigte Annahme, dass sich der Beobachtungspunkt weit vom streuendem Atom entfernt befindet, gilt $|\vec{r}'| \ll |\vec{r}|$. Damit sind $\vec{r} - \vec{r}'$ und \vec{k}' annähernd parallel zu \vec{r} . Daraus folgt für Gleichung 2.10

$$\Psi_S(\vec{r}) = \frac{2\pi m e}{h^2} \int_{\Omega} \frac{\exp(2\pi i \vec{k}'(\vec{r} - \vec{r}'))}{r} \exp(-2\pi i \vec{k}_0 \vec{r}') \Phi(\vec{r}') d^3 r' . \quad (2.11)$$

Die von r' unabhängigen Terme können vor das Integral gezogen werden, so dass sich

$$\Psi_S(\vec{r}) = \frac{\exp(-2\pi i \vec{k}' r)}{r} \cdot \frac{2\pi m e}{h^2} \int_{\Omega} \exp(-2\pi i (\vec{k}_0 - \vec{k}') \vec{r}') \Phi(\vec{r}') d^3 r' \quad (2.12)$$

ergibt. Der dabei auftretende Term $\vec{k}_0 - \vec{k}'$ wird als Streuvektor \vec{K} definiert, der Term

$$\frac{2\pi m e}{h^2} \int_{\Omega} \exp(-2\pi i \vec{K} \vec{r}') \Phi(\vec{r}') d^3 r' = f(\vec{K}) \quad (2.13)$$

wird als *atomarer Streufaktor* bezeichnet. Dieser stellt formal die Fouriertransformierte des Coulombpotentials $\Phi(\vec{r})$ dar. Der Streufaktor ist ein Maß für die Stärke der Streuung und hängt von der atomaren Spezies des Streuers ab. Für kleine Streuvektoren, bis etwa 20 nm^{-1} , können diese Streufaktoren nach Doyle und Turner berechnet werden [29], für große Streuvektoren existieren analytische Werte von Weickenmeier und Kohl [30].

Als Lösung von Gleichung 2.8 erhält man schließlich die Gesamtwellenfunktion

$$\Psi(\vec{r}, \vec{K}) = \exp(-2\pi i \vec{k}_0 \vec{r}) + \frac{1}{r} \exp(-2\pi i \vec{k}' r) f(\vec{K}) , \quad (2.14)$$

diese ist eine Überlagerung der einfallenden ebenen Welle mit einer Kugelwelle der Amplitude $f(\vec{K})$. Zur Veranschaulichung ist die Streugeometrie in Abbildung 2.8 dargestellt. Die ebene Welle mit dem Wellenvektor \vec{k}_0 trifft auf das streuende Atom, an diesem entsteht die Kugelwelle, die sich mit dem Wellenvektor \vec{k}' ausbreitet. Die Wellenvektoren \vec{k}_0 und \vec{k}' schließen den Winkel θ ein, ihre Differenz bezeichnet der Streuvektor \vec{K} . In der kinematischen Näherung unterscheiden sich, aufgrund der Impulserhaltung, die Beträge von \vec{k}_0 und \vec{k}' nicht.

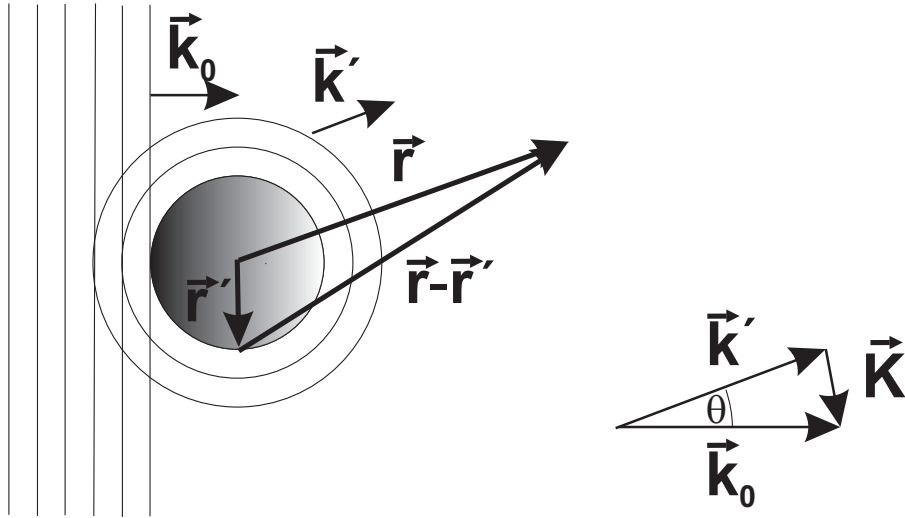


Abbildung 2.8: Streuung an einem einzelnen Atom.

Beugung am periodischen Gitter

In den untersuchten kristallinen Proben sind die streuenden Atome nun periodisch in einem Gitter angeordnet. Die von jedem einzelnen Atom ausgehenden Kugelwellen überlagern sich daher. Es muss also eine Summation über alle Atome einer Einheitszelle und alle Einheitszellen des Kristalls erfolgen. Diese Summation ist vereinfacht in Abbildung 2.9 dargestellt, wobei der Translationsvektor \vec{R}_k die Position der jeweiligen Einheitszellen, der Vektor \vec{r}_j die Position eines Atoms in dieser Einheitszelle und \vec{r}' erneut die Integrationsvariabel darstellt.

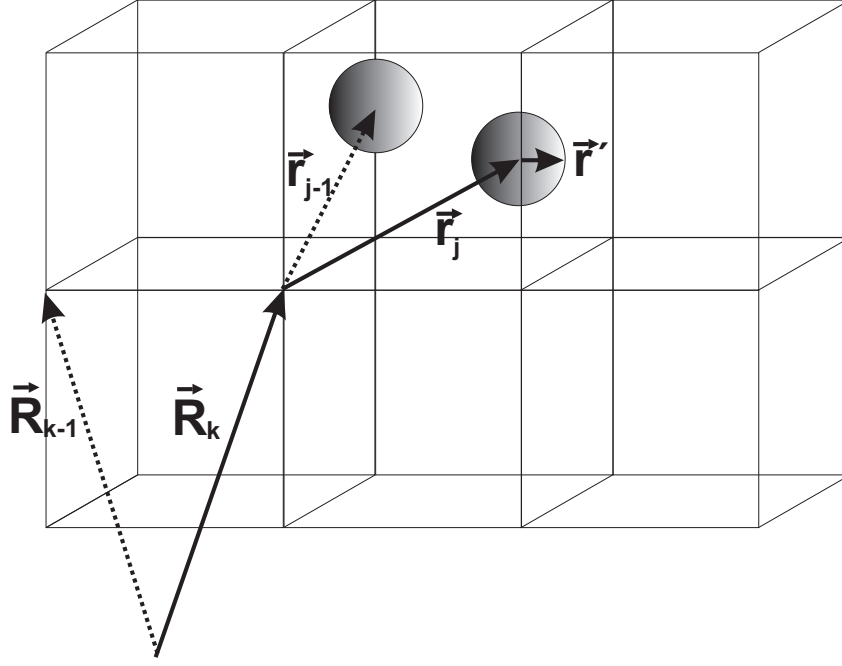


Abbildung 2.9: Streuung an einer Einheitszelle.

Im Weiteren wird eine Einheitszelle mit N Atomen betrachtet. Jedes der N Atome besitzt einen atomaren Streufaktor $f_j(\vec{K})$. Dadurch geht Gleichung 2.12 über in die Summe

$$\begin{aligned} \Psi_S(\vec{r}, \vec{K}) = & \frac{1}{r} \exp(-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}) \cdot \frac{2\pi m e}{h^2} \\ & \cdot \sum_{\vec{R}_k} \sum_j \int_{\Omega} \exp(-2\pi i \vec{K} \cdot (\vec{r}' + \vec{r}_j + \vec{R}_k)) \Phi(\vec{r}') d^3 r'. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Daraus ergibt sich durch einfache Umformung

$$\Psi_S(\vec{r}, \vec{K}) = \frac{1}{r} \exp(-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}) \cdot F_s(\vec{K}) \cdot G(\vec{K}), \quad (2.16)$$

mit dem sogenannten *Strukturfaktor*

$$F(\vec{K}) = \sum_j f_j(\vec{K}) \cdot \exp(-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}_j) \quad (2.17)$$

und der sogenannten *Gitteramplitude*

$$G(\vec{K}) = \sum_{\vec{R}} \exp(-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}). \quad (2.18)$$

Der Strukturfaktor $F(\vec{K})$ kann als Fouriertransformierte der Streufaktorverteilung $f_j(\vec{K})$ aufgefasst werden.

Von jedem Punkt der realen Probenoberfläche geht eine Elementarwelle der Form (2.16) aus. Aufgrund der verschiedenen Weglängen zum Beobachtungspunkt besitzen diese unterschiedliche Phasenlagen. Über die *Fresnelsche Zonenkonstruktion* [31] erhält man für die Streuwelle an einer Probe mit Dicke t

$$\Psi_S(\vec{K}) = i\lambda t \frac{F_s(\vec{K})}{a_1 a_2 a_3} G(\vec{K}) \exp(-2\pi i \vec{k}_0 \vec{d}), \quad (2.19)$$

wobei \vec{d} ein Vektor senkrecht zur Probenoberfläche ist, dessen Länge dem Abstand der Probenoberfläche zum Beobachtungspunkt entspricht.

Das Beugungsbild ist schließlich die konstruktive Interferenz der gebeugten Wellen, die von der periodischen Anordnung der Einheitszellen ausgehen. Die Gitteramplitude $G(\vec{K})$ (Gleichung 2.18) geht über in eine Summe von Deltafunktionen mit Peaks an Stellen, für die

$$\vec{K} \cdot \vec{R} = n \quad (2.20)$$

gilt, wobei $n \in \mathbb{N}$. Diese *Laue-Bedingung* der Elektronenbeugung ist gerade erfüllt, wenn der Streuvektor \vec{K} ein reziproker Gittervektor \vec{g}_{hkl} ist, also wenn

$$\vec{K} = \vec{g}_{hkl} \quad (2.21)$$

gilt. Graphisch kann diese Bedingung anhand der *Ewald-Konstruktion* verstanden werden, diese ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Der einfallende Vektor \vec{k}_0 und der gestreute Vektor \vec{k}' müssen sich um ein Vielfaches eines reziproken Gittervektors \vec{g}_{hkl} unterscheiden. Das ist gerade dann der Fall, wenn die *Ewaldkugel*, eine Kugel mit dem Radius $|\vec{k}_0| = 1/\lambda$ und Mittelpunkt P im Aufpunkt von \vec{k}_0 , einen reziproken Gitterpunkt schneidet. Bei der Beobachtung des Beugungsbildes im TEM sieht man die zweidimensionale Projektion der Ewaldkugel. Die Schnitte der Ewaldkugel mit den Ebenen des reziproken Gitters werden als *Laue Zonen* bezeichnet. Der Auftreffpunkt von \vec{k}_0 definiert die Laue Zone nullter Ordnung (*zeroth order Laue zone, ZOLZ*). Neben der ZOLZ entstehen auch Laue Zonen höherer Ordnung (*higher order Laue zones, HOLZ*), wenn die Ewaldkugel die höher gelegenen reziproken Gitterpunkte schneidet. Das Zentrum des Lauekreises (*center of the Laue circle, COLC*) ist die Projektion von P in die ZOLZ.

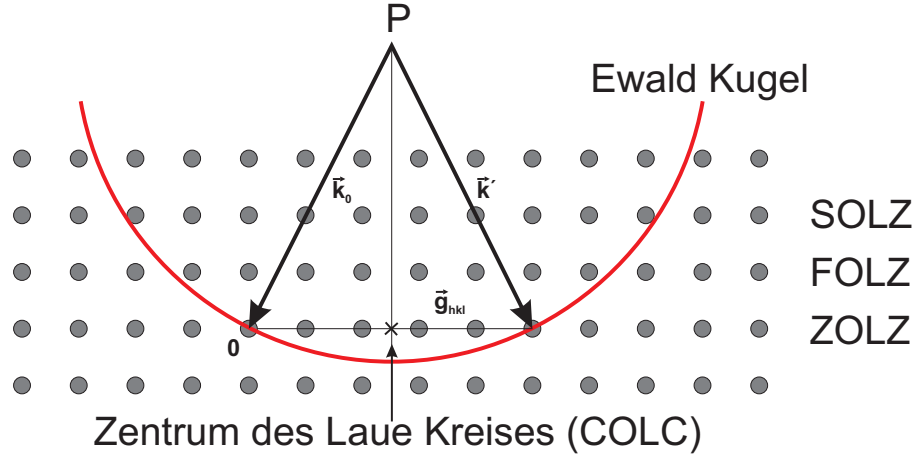


Abbildung 2.10: Veranschaulichung der Ewald-Konstruktion.

Da in dieser Arbeit GaP und Si untersucht werden, ist die Diamant bzw. die Zinkblendestruktur von besonderer Bedeutung. Durch Einsetzen der Atompositionen der Zinkblendestruktur, mit einem Gruppe-III Atom an Position $(0, 0, 0)$ und einem Gruppe-V Atom an Position $(1/4, 1/4, 1/4)$, in Gleichung 2.17, ergibt sich

$$F_s(\vec{g}_{hkl}) = 4 \left(f_{III}(\vec{g}_{hkl}) + f_V(\vec{g}_{hkl}) \exp \left(\frac{2\pi i(h+k+l)}{4} \right) \right), \quad (2.22)$$

wobei f_{III} und f_V den atomaren Streufaktor des Gruppe-III bzw. des Gruppe-V Elements darstellen. Für gewisse h, k, l liefert Gleichung 2.22 den Wert 0, dies wird als *kinematische Extinktion* bezeichnet. Die nicht verschwindenden Strukturfaktoren sind

$$F_s(\vec{g}_{hkl}) = \begin{cases} 4(f_{III} + f_V) & \text{falls } h, k, l \text{ gerade und } h + k + l = 4m \\ 4(f_{III} + i f_V) & \text{falls } h, k, l \text{ ungerade und } h + k + l = 4m + 1 \\ 4(f_{III} - f_V) & \text{falls } h, k, l \text{ gerade und } h + k + l = 4m + 2 \\ 4(f_{III} - i f_V) & \text{falls } h, k, l \text{ ungerade und } h + k + l = 4m + 3 \end{cases}, \quad (2.23)$$

mit $m \in \mathbb{N}$. Für die Dunkelfelduntersuchungen dieser Arbeit ist die Intensität eines gebeugten Strahls

$$I(\vec{g}_{hkl}) = |\Psi_s(\vec{g}_{hkl})|^2 \propto |F_s(\vec{g}_{hkl})|^2 \quad (2.24)$$

relevant. Für das darin auftauchende Betragsquadrat des Strukturfaktors gilt

$$|F_s(\vec{g}_{hkl})|^2 = \begin{cases} 16(f_{III} + f_V)^2 & \text{falls } h, k, l \text{ gerade und } h + k + l = 4m \\ 16(f_{III}^2 + f_V^2) & \text{falls } h, k, l \text{ ungerade und } h + k + l = 4m + 1 \\ 16(f_{III} - f_V)^2 & \text{falls } h, k, l \text{ gerade und } h + k + l = 4m + 2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (2.25)$$

Die entsprechenden Bedingungen für die Diamantstruktur des Siliziums ergeben sich durch Ersetzen von f_{III} und f_V durch den atomaren Streudaktor des Siliziums f_{IV} .

Die bisherigen Überlegungen gehen von einem unendlich ausgedehnten Kristall aus. Bei TEM-Proben ist diese Annahme jedoch nicht gerechtfertigt, da die Probe, um Elektronentransparenz zu gewährleisten, in einer Dimension gedünnt wurde. Das bewirkt, dass die reziproken Gitterpunkte in einer Richtung elongiert sind und sogenannte *reziproke Gitterstäbchen* (*reciprocal lattice rods, relrods*) entstehen. Schneidet die Ewaldkugel einen der relrods, ist der entsprechende Reflex angeregt. Das heißt, die Lauebedingung (Gleichung 2.20) muss nicht exakt erfüllt sein, es genügt

$$\vec{K} = \vec{g}_{hkl} + \vec{s}, \quad (2.26)$$

wobei \vec{s} den sogenannten *Anregungsfehler* darstellt.

Setzt man diese Bedingung in die Formel zur Berechnung des Strukturfaktors (2.17) ein, ergibt sich

$$F_s(\vec{g}_{hkl} + \vec{s}) = F_s(\vec{g}_{hkl}) \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \exp(-2\pi i(n_1 a_1 s_1 + n_2 a_2 s_2 + n_3 a_3 s_3)) . \quad (2.27)$$

Die Summation kann durch eine Integration über das Kristallvolumen ersetzt werden, woraus

$$F_s(\vec{g}_{hkl} + \vec{s}) = \frac{F_s(\vec{g}_{hkl})}{a_1 a_2 a_3} \int_{V_{\text{Kristall}}} \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}) d^3r \text{ folgt.} \quad (2.28)$$

Zur Integration wird vereinfachend ein Quader mit Kantenlängen L_x , L_y und L_z angenommen

$$\begin{aligned} F_s(\vec{g}_{hkl} + \vec{s}) &= \frac{F_s(\vec{g}_{hkl})}{a_1 a_2 a_3} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} \int_0^{L_z} \exp(-2\pi i(r_1 s_1 + r_2 s_2 + r_3 s_3)) d^3r \\ &= \prod_{j=1}^3 \exp(-\pi i s_j L_j) \frac{\sin(\pi s_j L_j)}{\pi s_j a_j}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Probe nur entlang der z-Achse gedünnt ist, kann $L_x, L_y \rightarrow \infty$ angenommen werden. Daraus folgt

$$F_s(\vec{g}_{hkl} + \vec{s}) = L_x L_y \delta(s_1) \delta(s_2) \exp(-2\pi i s_3 t) \frac{\sin(\pi s_3 t)}{\pi s_3} . \quad (2.30)$$

Für die Intensität ergibt sich demnach

$$I_{\vec{g}_{hkl}}(s_z) = I_0 \left(\frac{\lambda F_s(\vec{g}_{hkl})}{\pi a_1 a_2 a_3} \right)^2 \frac{\sin^2(\pi s_3 t)}{s_3^2} = I_0 \frac{\sin^2(\pi s_3 t)}{\xi_{\vec{g}_{hkl}}^2 s_3} , \quad (2.31)$$

mit der *Extinktionslänge*

$$\xi_{\vec{g}_{hkl}} := \frac{\pi a_1 a_2 a_3}{\lambda F_s(\vec{g}_{hkl})} . \quad (2.32)$$

Das heißt, die Intensität des gebeugten Strahls variiert sinusförmig mit der Probendicke.

Dynamische Näherung

Da die Annahmen der Einfachstreuung der kinematischen Näherung nur für dünne Proben gültig ist, muss für reale Proben eine dynamische Näherung angewandt werden. Der gängigste dynamische Ansatz zur Beschreibung der Elektronenbeugung ist die *Blochwellen-Theorie* [32], deren Grundzüge im Folgenden behandelt werden sollen.

Die Blochwellen-Theorie nutzt die Symmetrie der kristallinen Probe aus. Das Kristallpotential eines perfekten Kristalls unendlicher Ausdehnung kann geschrieben werden als Summe seiner einzelnen Fourierkomponenten

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}} \exp(-2\pi i \vec{g} \vec{r}) , \quad (2.33)$$

wobei bei \vec{g} ein reziproker Gittervektor ist. Durch Einsetzen dieses Ansatzes in die stationäre Schrödingergleichung 2.8 ergeben sich als Lösungen die sogenannten *Blochwellen*, die die Periodizität des Kristalls widerspiegeln. Sie haben die Form

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(-2\pi i \vec{k} \vec{r}) , \quad (2.34)$$

wobei $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ eine gitterperiodische Funktion ist. Das heißt $u(\vec{r} + \vec{R}) = u(\vec{r})$, mit Translationsvektor \vec{R} . Diese kann wiederum in einer Fourierreihe mit Entwicklungskoeffizienten $C_{\vec{g}}^{\vec{k}}$ entwickelt werden, es gilt

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{\vec{k}} \exp(-2\pi i \vec{g} \vec{r}) . \quad (2.35)$$

Die gesamte Wellenfunktion lautet also

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{\vec{k}} \exp(-2\pi i (\vec{k} + \vec{g}) \vec{r}) . \quad (2.36)$$

Einsetzen in die Schrödingergleichung 2.8 und anschließende Umformung liefert die für alle \vec{r} gültige Gleichung

$$\sum_{\vec{g}} [\kappa^2 - (\vec{g} + \vec{k})^2] C_{\vec{g}}^{\vec{k}} \exp(-2\pi i(\vec{g} + \vec{k})\vec{r}) + \sum_{\vec{h}} \sum_{\vec{g}' \neq \vec{h}} U_{\vec{g}'} C_{\vec{h}}^{\vec{k}} \exp(-2\pi i(\vec{k} + \vec{h} + \vec{g}')\vec{r}) = 0, \quad (2.37)$$

wobei $\kappa = \frac{2me}{\hbar^2}(E + V_0)$ und $U_{\vec{g}} = \frac{2me}{\hbar^2}V_{\vec{g}}$ ist.

Durch Substitution von $\vec{h} + \vec{g}' = \vec{g}$ erhält man die *Säkulargleichung*

$$[\kappa - (\vec{g} + \vec{k})^2] C_{\vec{g}}^{\vec{k}} + \sum_{\vec{g} \neq \vec{h}} U_{\vec{g}-\vec{h}} C_{\vec{h}}^{\vec{k}} = 0. \quad (2.38)$$

Zur weiteren Vereinfachung kann der Vektor \vec{k} in die Komponenten \vec{k}^{\parallel} und \vec{k}^{\perp} , parallel bzw. senkrecht zur Kristalloberfläche (siehe Abbildung 2.11) zerlegt werden. Aufgrund der Stetigkeitsbedingung an der Oberfläche muss die parallele Komponente von \vec{k}_0 erhalten bleiben, es gilt also

$$\vec{k}_0^{\parallel} = \vec{k}^{\parallel}. \quad (2.39)$$

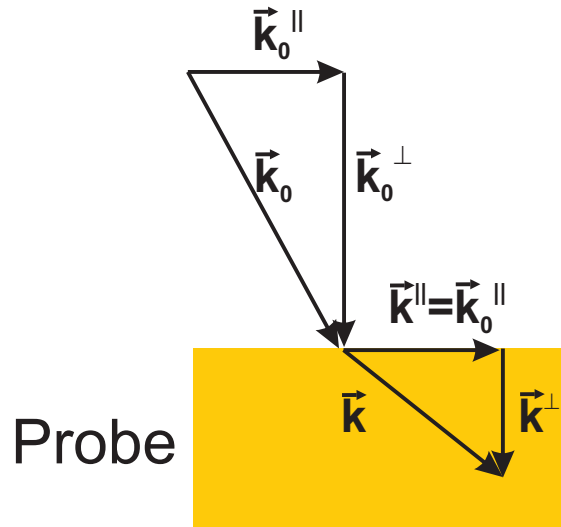


Abbildung 2.11: Zerlegung von \vec{k} und \vec{k}_0 in ihre Komponenten parallel und senkrecht zur Kristalloberfläche.

Für den Ausdruck in eckigen Klammern in Gleichung 2.38 ergibt sich

$$\kappa^2 - (\vec{g} + \vec{k})^2 = (\kappa^2 - \vec{k}^{\perp 2}) - (\vec{k}^{\parallel} + \vec{g})^2, \quad (2.40)$$

dabei wurde $\vec{k}^{\parallel} \cdot \vec{k}^{\perp} = \vec{k}^{\perp} \cdot \vec{g} = 0$ ausgenutzt. Für hohe Energien kann die Taylorentwicklung $(\kappa^2 - \vec{k}^{\perp 2}) = 2\kappa(\kappa - k^{\perp})$ angenommen werden. Und die Säkulargleichung geht über in die Eigenwertgleichung

$$-(\vec{k}^{\parallel} + \vec{g})^2 C_{\vec{g}}^{\vec{k}} + \sum_{\vec{g} \neq \vec{h}} U_{\vec{g}-\vec{h}} C_{\vec{h}}^{\vec{k}} = \underbrace{-2\kappa(\kappa - k^{\perp})}_{\text{Eigenwert}} C_{\vec{g}}^{\vec{k}} . \quad (2.41)$$

Führt man nun die Matrix D mit den Einträgen

$$[D]_{mn} := \begin{cases} -(\vec{k}^{\parallel} + \vec{g}_m)^2 & \text{falls } m = n \\ U_{\vec{g}_m - \vec{g}_n} & \text{falls } m \neq n \end{cases} \quad (2.42)$$

ein ergibt sich die Eigenwertgleichung in der einfachen Form

$$D \cdot C = \varepsilon \cdot C \quad (2.43)$$

mit den Eigenvektoren C und Eigenwerten ε . Dieses Eigenwertproblem wird gelöst durch Diagonalisierung der Matrix D . Aus den Eigenwerten kann \vec{k}^{\perp} und schließlich anhand der Stetigkeitsbedingung in Gleichung 2.39 \vec{k} berechnet werden.

Als Wellenfunktion ergibt sich

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} (C_0^{\vec{k}})^* \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) , \quad (2.44)$$

wobei $(C_0^{\vec{k}})^*$ die Anregungsstärken der Blochwellen sind. Diese können über die Normierung $\sum_{\vec{k}} (C_0^{\vec{k}})^* C_0^{\vec{k}} = 1$ berechnet werden. Schließlich erhält man nach dem Durchgang durch die Probe die Wellenfunktion

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_n F(\vec{g}_n) \exp(-2\pi i(\vec{k}^{\parallel} + \vec{g}_n) \vec{r}^{\parallel}) , \quad (2.45)$$

mit

$$F(\vec{g}_n) = \sum_{\vec{k}} (C_0^{\vec{k}})^* C_{\vec{g}_n}^{\vec{k}} \exp(-2\pi i \vec{k}^{\perp} t) . \quad (2.46)$$

Der dickenabhängige Term $F(\vec{g}_n)$ wird als Amplitude des Strahles \vec{g}_n bezeichnet.

Die Vorteile der Blochwellen-Methode ist ihre einfache Implementierbarkeit, weshalb sie in vielen Simulationsprogrammen, wie beispielsweise JEMS[33], ihre Anwendung findet. Ein Nachteil ist jedoch, dass die Periodizität eines perfekten Kristalls vorausgesetzt wird. Störungen dieser Symmetrie, wie Defekte oder Grenzflächen, können mit dem Blochwellen-Ansatz nicht beschrieben werden.

2.3.2 Rutherfordstreuung

Der Kontrast in HAADF-Abbildungen kann nicht über die zuvor beschriebene Elektronenbeugung verstanden werden, da hier höhere Streuwinkel ($\gtrsim 3^\circ$) betrachtet werden müssen. Für solch große Streuwinkel dominiert die WW der einfallenden Elektronen mit den thermisch ausgelenkten Atomkernen der Probenatome über die WW mit deren Elektronenwolken. Die thermische Auslenkung der Atome im Kristall kann über Phononen beschrieben werden. Der Streuvorgang ist immer noch nahezu elastisch aber nicht mehr kohärent, da keine Phasenbeziehung mehr zwischen den unterschiedlichen gestreuten Elektronenwellen besteht. Diese Art der Streuung wird daher häufig als analog zur Rutherfordstreuung betrachtet. Das stellt zwar nur eine Näherung dar, zum Verständnis der grundlegenden Abhängigkeiten der Streuung ist diese Analogie aber sehr hilfreich und soll daher im Folgenden aufgezeigt werden.

In dieser Näherung können die Elektronen vereinfachend als Teilchen anstatt als Welle betrachtet werden. Rutherford berechnete für den Streuquerschnitt $\frac{d\sigma_R}{d\Omega}$ der Streuung von α -Teilchen an Goldfolie [34]

$$\frac{d\sigma_R(\theta)}{d\Omega} = \frac{e^4 Z^2}{16(4\pi\epsilon_0 E_0)^2} \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}, \quad (2.47)$$

wobei e die Elementarladung, Z die Kerladungszahl des Ziels, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante und θ der Streuwinkel ist. Dieser Wirkungsquerschnitt ist korreliert mit dem atomaren Streufaktor (vgl. Abschnitt 2.3.1), da

$$\frac{d\sigma_R(\theta)}{d\Omega} = |f_k|^2 \text{ gilt.} \quad (2.48)$$

Formel 2.47 muss für die Streuung von Elektronen an kristallinen Proben angepasst werden. Zum einen müssen Abschirmungseffekte durch die Elektronenwolke der Probenatome berücksichtigt werden. Dies geschieht über den *Abschirmungsparameter* θ_0 der definiert ist über

$$\theta_0 = \frac{0.117 Z^{1/3}}{E_0^{1/2}}. \quad (2.49)$$

Des Weiteren müssen bei den im TEM üblichen Beschleunigungsspannungen oberhalb von 200 kV relativistische Effekte berücksichtigt werden. Damit wird Gleichung 2.47 zu

$$\frac{d\sigma_R(\theta)}{d\Omega} = \frac{Z^2 \lambda^4}{64 \pi^4 a_0^2} \frac{1}{\left(\sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{\theta_0^2}{4}\right)^2}, \quad (2.50)$$

wobei λ die relativistische Wellenlänge der Elektronen und a_0 den Bohrschen Radius darstellt.

Über das einfache Rutherfordmodell kann die Streuung in hohe Winkel verstanden werden. Die Z^2 -Abhängigkeit und die Winkelabhängigkeit stimmen qualitativ gut mit Experimenten überein. Um quantitative Übereinstimmung zu erzielen, werden für die meisten Simulationen jedoch angepasste Streufaktoren, beispielsweise nach Weickenmeier und Kohl [30], verwendet. Die Vorgehensweise zur Berücksichtigung der TDS in den Simulationen wird in Abschnitt 2.4 erläutert.

2.3.3 Inelastische Wechselwirkung

Zusätzlich zu den bisher behandelten elastischen Prozessen treten auch inelastische Prozesse auf, bei denen Energie von den einfallenden Elektronen auf die Atome der Probe übertragen wird. Solche Prozesse können wichtige Informationen, insbesondere über die Chemie einer Probe, tragen. Über geeignete Detektoren kann eine Vielzahl verschiedener Signale (vgl. Abb. 2.7) aufgenommen werden.

Nach dem Durchgang durch die Probe kann zum einen der Energieverlust, den die Elektronen beim Durchgang durch die Probe erlitten haben, selbst ausgenutzt werden. Dieser wird mit Hilfe eines variablen Energiefilters gemessen und bei der sogenannten Energieverlustspektroskopie (*electron energy loss spectroscopy*, EELS) genutzt. Dabei kann entweder im STEM-Modus an jeder Strahlposition ein EEL-Spektrum aufgenommen werden oder im TEM-Modus für jeden Energieverlust ein Bild. Ein EEL-Spektrum wird energetisch in drei Regimes unterteilt: Die Region ohne signifikanten Energieverlust (*Zero-loss peak*, ZL) beinhaltet die elastisch gestreuten Elektronen und solche, die über Phononenprozesse sehr geringe Energieverluste erfahren haben. Die Region mit kleinem Energieverlust (*low-loss region*, LL, $\Delta E \lesssim 200$ eV) wird dominiert von Elektronen, die WW mit Plasmonen oder Exzitonen erfahren haben. Der Region mit großem Energieverlust (*core-loss region*, CL) liegt die WW der einfallenden Elektronen mit Probenelektronen innerer Schalen oder gar den Atomkernen zu Grunde.

Aus dem Verhältnis der integrierten Intensität der LL-Region zum ZL-Peak kann die Probendicke bestimmt werden. Die CL-Region beinhaltet aufgrund materialspezifischer Absorptionskanten chemische Informationen. Die verlorene Energie wird meist in Form von Röntgenstrahlung abgegeben.

Die emittierte Röntgenstrahlung wird in der EDX ausgenutzt. In der TEM existieren zwei inelastische Wechselwirkungsmechanismen bei denen Röntgenstrahlen emittiert werden. Als *Bremsstrahlung* wird der Anteil der Röntgenstrahlung bezeichnet, der bei der Coulomb-Wechselwirkung der einfallenden Elektronen mit den Atomkernen der Probenatome entsteht. Das kontinuierliche Bremsstrahlungsspektrum enthält Röntgenstrahlen

jeder Energie bis hin zur Energie der einfallenden Elektronen. Die Intensität ist abhängig von der mittleren Kernladungszahl der Atome in der Probe. Die Bremsstrahlung wird meist als unerwünschtes Nebenprodukt gesehen, da sie die wichtigere *charakteristische Röntgenstrahlung* überlagert. Diese entsteht, wenn ein einfallendes Elektron Energie auf ein Probenelektron einer inneren Schale überträgt. Dieses Elektron wird auf ein höheres Energieniveau gehoben oder aus der Probe emittiert. Die entstandene Lücke auf der inneren Schale wird unter Aussendung eines Röntgenquanten durch ein nachrückendes Elektron einer höheren Schale aufgefüllt. Die Energie des emittierten Röntgenquants ist anhängig von der Schale der Lücke und der Schale des nachrückenden Elektrons und ist damit charakteristisch für ein Element. Die Benennung der verschiedenen möglichen Prozesse ist anhand von Abbildung 2.12 zu verstehen. Wird ein Elektron aus der K-Schale herausgeschlagen und die entstandene Lücke durch ein Elektron der L-Schale aufgefüllt, wird dies als K_{α} -Prozess bezeichnet. Rückt stattdessen ein Elektron der M-Schale nach, handelt es sich um einen K_{β} -Prozess. Hierbei wurde nicht berücksichtigt, dass die Elektronenschalen aus Unterschalen aufgebaut sein können, was zu einer Vielzahl energetisch ähnlicher Prozesse (z.B. $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$), den sogenannten *Familien*, führt. Dies kann jedoch für die EDX-Messungen in der TEM meist vernachlässigt werden, da aufgrund der verwendeten Detektoren verschiedene Linien einer Familie nicht unterschieden werden können.

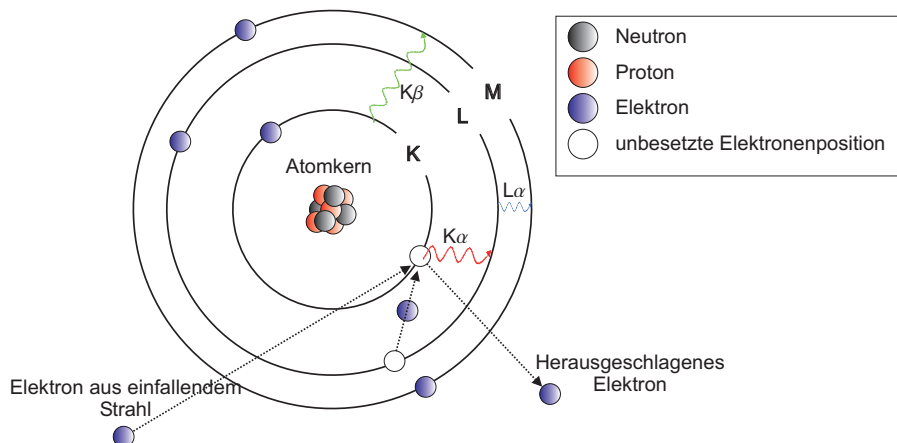


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung zur Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung.

Zusätzlich zu den Röntgenstrahlen können auch sekundäre Elektronen in der Probe erzeugt werden. Beispielsweise können Probenelektronen aus äußeren Schalen herausgeschlagen werden und detektiert werden. Es können aber auch, wie bei der Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlung, Elektronen aus einer inneren Schale herausgeschlagen werden und ein weiteres aus einer höheren Schale nachrücken. Allerdings kann der Prozess auch strahlungsfrei ohne Emission eines Röntgenquants ablaufen, indem der

Energiegewinn beim Rückfallen auf ein drittes Elektron übertragen wird, welches aus der Probe emittiert wird. Die so emittierten Auger-Elektronen können ebenfalls zur Abbildung ausgenutzt werden. Die Abbildung mit solchen Sekundärelektronen ist in der Rasterelektronenmikroskopie weit verbreitet, findet aber auch im STEM immer mehr Anwendung, da diese Methode eine sehr hohe Oberflächensensitivität aufweist.

Ein weiteres Signal, das aufgenommen werden kann, ist die Kathodolumineszenz. Sie entsteht, wenn ein einfallendes Elektron durch Energieabgabe ein Probenelektron vom Valenzband ins Leitungsband anhebt. Es entsteht also ein Elektron-Loch Paar. Bei dessen Rekombination wird ein Photon, dessen Energie der Bandlücke entspricht, abgegeben, welches mit einem geeigneten Detektor nachgewiesen werden kann. Die Kathodolumineszenz wird daher vorwiegend für optisch aktive Materialien angewendet.

2.4 Grundlagen zur Simulation von HAADF-Intensitäten

Die TEM und insbesondere STEM sind bei bedachter Anwendung nicht nur eine reine bildgebende Methoden, sondern ermöglichen auch quantitative Auswertungen, wie zum Beispiel die Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung oder der Verspannung. Um solche Aussagen treffen zu können, ist ein Vergleich der gemessenen Intensitäten mit geeigneten Simulationen unabdingbar. Trotz der grundlegend verschiedenen ausgenutzten Signale in TEM und HAADF-STEM findet sich eine ähnliche Vorgehensweise.

In diesem Abschnitt sollen die gängigsten Methoden und Näherungen, die in den erhältlichen Programmen zur Simulation von HAADF-Intensitäten Verwendung finden, kurz vorgestellt werden.

Wie bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben, besteht das HAADF-Signal zum größten Teil aus thermisch diffus gestreuten Elektronen. Da die WW der Elektronen mit den thermisch ausgelenkten Atomen des Gitters betrachtet werden muss, ist der TDS-Prozess theoretisch aufwändig zu beschreiben und eine Simulation mit enormem Rechenaufwand verbunden. Es existieren daher verschiedene Ansätze und Näherungen um dieses Problem anzugehen, die in diesem Abschnitt kurz vorgestellt werden. Zunächst soll jedoch das Konzept der inkohärenten Abbildung beschrieben werden, die Herleitung folgt dabei [35].

Die HAADF-Intensität I an der Strahlposition \vec{r}_S ist

$$I(\vec{r}_S) = \int D(\vec{k}) \left| \Psi_{Aus}(\vec{k}, \vec{r}_S) \right|^2 d\vec{k} , \quad (2.51)$$

wobei $|\Psi_{Aus}(\vec{k}, \vec{r}_S)|^2$ die gestreute Intensität ist, die die Probe verläßt. Für die Detektorfunktion D gilt unter Annahme eines idealen Detektors

$$D(\vec{k}) = \begin{cases} 1 & \text{falls } D_I/\lambda \leq |\vec{k}| \leq D_A/\lambda \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}, \quad (2.52)$$

mit D_I und D_A Innen- bzw. Aussenwinkel des HAADF-Detektors. Unter Annahme einer dünnen Probe kann die ausgehende Wellenfunktion $\psi_{Aus}(\vec{r}, \vec{r}_S)$ als das Produkt der einfallenden Welle $\psi_0(\vec{r} - \vec{r}_S)$ mit der Transmissionsfunktion $t(\vec{r})$ geschrieben werden

$$\psi_{aus}(\vec{r}, \vec{r}_S) = \psi_0(\vec{r} - \vec{r}_S) \cdot t(\vec{r}). \quad (2.53)$$

Somit ergibt sich für die Intensität

$$I(\vec{r}_S) = \int D(\vec{k}) \left| \Psi_0(\vec{k}') e^{-2\pi i \vec{k}' \cdot \vec{r}_S} T(\vec{k} - \vec{k}') d\vec{k}' \right|^2 d\vec{k}, \quad (2.54)$$

wobei $T(\vec{k})$ die Fouriertransformierte der Transmissionsfunktion $t(\vec{r})$ darstellt. Eine Fouriertransformation dieser Gleichung liefert

$$I(\vec{k}_S) = \int \Psi_0(\vec{k}') \Psi_0^*(\vec{k}' + \vec{k}_S) \int D(\vec{k}) T(\vec{k} - \vec{k}') T^*(\vec{k} - \vec{k}' - \vec{k}_S) d\vec{k} d\vec{k}'. \quad (2.55)$$

Um weitere Approximationen zu ermöglichen erfolgen die Substitutionen $\vec{k}' = \vec{q} - \vec{k}_S/2$ und $\vec{k} = \vec{p} + \vec{q}$, damit ergibt sich

$$\begin{aligned} I(\vec{k}_S) = & \int \Psi_0\left(\vec{q} - \frac{\vec{k}_S}{2}\right) \Psi_0^*\left(\vec{q} + \frac{\vec{k}_S}{2}\right) \\ & \cdot \int D(\vec{p} + \vec{q}) T\left(\vec{p} + \frac{\vec{k}_S}{2}\right) T^*\left(\vec{p} - \frac{\vec{k}_S}{2}\right) d\vec{p} d\vec{q}. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Das Integral über \vec{q} ist im Vergleich zum Integral über \vec{p} begrenzt auf eine kleine Region, da die Wellenfunktion Ψ_0 außerhalb des Konvergenzwinkels 0 ist. Im \vec{p} -Integral bewirkt das \vec{q} also lediglich eine kleine Verschiebung des Detektors. Wenn die Detektorfläche also wesentlich größer als der Konvergenzwinkel ist, ist das innere Integral annähernd unabhängig von \vec{q} und es ergibt sich

$$\begin{aligned} I(\vec{k}_S) \approx & \int \Psi_0\left(\vec{q} - \frac{\vec{k}_S}{2}\right) \Psi_0^*\left(\vec{q} + \frac{\vec{k}_S}{2}\right) d\vec{q} \\ & \cdot \int D(\vec{p}) T\left(\vec{p} + \frac{\vec{k}_S}{2}\right) T^*\left(\vec{p} - \frac{\vec{k}_S}{2}\right) d\vec{p}, \end{aligned} \quad (2.57)$$

oder vereinfacht

$$\begin{aligned} I(\vec{k}_S) &\approx [\Psi_0(-\vec{k}_S) \otimes \Psi_0^*(\vec{k}_S)] \cdot \Phi(\vec{k}_S) \\ &= CTF(\vec{k}_S) \cdot \phi(\vec{r}_S) , \end{aligned} \quad (2.58)$$

wobei $CTF(\vec{k}_S)$ die Kontrasttransferfunktion (*contrast-transfer function*, CTF) und $\Phi(\vec{k}_S)$ die Objektfunktion darstellt. Eine inverse Fouriertransformation liefert schließlich die Intensität in Abhängigkeit der Realraumkoordinaten

$$I(\vec{r}_S) = |\Psi_0(\vec{r}_S)|^2 \otimes \phi(\vec{r}_S) \quad (2.59)$$

Die Intensität ist also eine Faltung aus der Objektfunktion mit der Intensität des einfallenden Strahls. Gleichung 2.59 stellt die Definition von inkohärenter Abbildung dar. Daraus lässt sich schließen, dass ein idealer Strahl also eine δ -Funktion wäre. Das führt dazu, dass die Abbildung der wirklichen Objektfunktion entspräche und die CTF für alle \vec{k} konstant wäre. Ein realer Strahl ist in erster Näherung gaußförmig und die CTF damit eine monoton fallende Funktion. Anders als in der konventionellen HRTEM ist also keine Kontrastumkehr zu erwarten. Simulierte Strahlen und zugehörige CTF ausgehend von realen Mikroskopparametern können in Abschnitt 4.1 gefunden werden.

Die Simulation von HAADF-Intensitäten erfolgt meist über einen *Multislice*-Ansatz, in dem eine Probe in mehrere dünne Schnitte, sogenannte *Slices*, unterteilt wird. Jeder dieser Slices wechselwirkt nun nacheinander mit dem jeweiligen einfallenden Elektronenstrahl. Dieser Ansatz ist auch in der konventionellen TEM stark verbreitet und geht zurück auf Cowley [36].

Durch thermische Anregung sind die Atome innerhalb einer Probe aus ihren Ruhepositionen ausgelenkt. Diese Auslenkung wird quantenmechanisch durch Phononen beschrieben. Bei der Streuung an diesen Phononen wird ein großer Impuls übertragen, der Energieverlust ist jedoch vernachlässigbar. Es handelt sich daher um einen quasi-elastischen Prozess. Bei der Behandlung der TDS können einige Näherungen gemacht werden. Die WW der einfallenden Elektronen mit der Probe geschieht auf einer sehr kurzen Zeitskala. Mit 200 kV beschleunigte Elektronen bewegen sich in etwa mit $2/3$ der Lichtgeschwindigkeit, also etwa mit $2 \cdot 10^8 \text{ m/s} = 2 \cdot 10^{17} \text{ nm/s}$ und die WW geschieht innerhalb der Probendicke von wenigen 10 nm. Die Größenordnung der WW-Zeit liegt daher im Bereich von 10^{-16} s . Im Vergleich dazu liegt die typische Periodendauer einer Phononenanregung bei 10^{-13} s und länger [37]. Ein Elektron „sieht“ daher nur eine Momentaufnahme dieser Anregung. Diese Näherung wird als *frozen phonon*-Approximation (FP) bezeichnet [35, 38]. Ein nachfolgendes Elektron „sieht“ hingegen eine andere unkorrelierte Moment-

aufnahme, da die Zeitdifferenz zweier Elektronen im Vergleich zur Periodendauer der Anregung groß ist. Das liegt daran, dass der Strom in einem üblichen STEM im Bereich von wenigen nA liegt was in etwa einem Elektron alle 10^{-10} s entspricht¹. Zusätzlich kann vereinfachend die Einstein Näherung angenommen werden. In dieser werden die Phononen nicht als kollektive Schwingung betrachtet, sondern die Atome als einzelne unabhängige harmonische Oszillatoren. Die WW mit einer solchen Anordnung zufällig ausgelenkter Atome kann kohärent und elastisch beschrieben werden.

Statt der Betrachtung des inkohärenten, inelastischen Streuprozesses, wird dieser also zerlegt in mehrere quasi-elastische, kohärente Prozesse. Um die dadurch künstlich erzeugte Kohärenz aufzulösen wird im Anschluss die Intensität der einzelnen Streuprozesse inkohärent gemittelt. In der Praxis wird über so viele Phononenanregungen summiert bis die simulierte Intensität konvergiert. Dies ist in etwa ab 10 verschiedenen Konfigurationen der Fall [35].

Die FP-Methode eine sehr exakte Beschreibung des TDS-Prozesses [39] und findet auch in Simulationspaketen Verwendung [40]. Sie ist jedoch aufgrund der Mittelung über eine Vielzahl von Phononenanregungen sehr rechenaufwändig.

Zur Simulation der HAADF-Messungen dieser Arbeit wurde das kommerziell erhältliche *HREM* Softwarepaket verwendet [26], welches auf der mit geringerem Rechenaufwand verbundenen *absorptiven Potential* (AP)-Näherung basiert. Die Vorgehensweise des Programms soll im Folgenden beschrieben werden.

Es handelt sich wie bei der FP-Methode um einen *Multislice*-Ansatz. Die TDS wird nun berücksichtigt, indem zu dem üblicherweise verwendeten elektrostatischen Potential eine imaginäre Komponente, das absorptive Potential addiert wird, so dass für das Gesamtpotential gilt

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi'(\vec{r}) + i\Phi''(\vec{r}) . \quad (2.60)$$

Die einfallende Welle ψ_{Ein} am Ort \vec{b} innerhalb eines Slices wird also modifiziert zur austretenden Welle

$$\psi_{Aus}(\vec{b}) = (\psi_{Ein}(\vec{b})q(\vec{b})) \otimes p(\vec{b}) , \quad (2.61)$$

wobei der Operator \otimes für das Faltungsintegral steht, $p(\vec{b})$ der Propagator und $q(\vec{b})$ das Phasengitter (*phase-grating*) darstellt. Das Phasengitter errechnet sich einfach über

$$q(\vec{b}) = \exp\left(-\frac{2\pi i}{hv}\Phi_p(\vec{b})\right) = \exp\left(-\frac{2\pi i}{hv}\Phi_p'(\vec{b})\right) + \exp\left(-\frac{2\pi i}{hv}\Phi_p''(\vec{b})\right) . \quad (2.62)$$

1 Der Abstand zweier aufeinander folgender Elektronen beträgt daher einige cm.

Der Index p an den Komponenten des Potentials verdeutlicht, dass es sich um die Projektion des Potentials in die jeweilige Slice handelt. Um das Faltungsintegral in Gleichung 2.61 zu umgehen empfiehlt es sich in den reziproken Raum überzugehen, da dort die Faltung in ein einfaches Produkt übergeht. Für die austretende Welle $\Psi_{Aus}(\vec{u})$ im Impulsraum gilt

$$\begin{aligned} |\Psi_{Aus}(\vec{u})|^2 &= \left| FT \left[\psi_{Aus}(\vec{b}) \right] \right|^2 \\ &= \left| FT \left[\psi_{in}(\vec{b})q(\vec{b}) \right] \cdot FT \left[p(\vec{b}) \right] \right|^2, \end{aligned} \quad (2.63)$$

wobei \vec{u} die zu \vec{b} konjugierte Koordinate im Impulsraum darstellt. Nun kann ausgenutzt werden, dass für senkrechten Einfall die Fouriertransformierte des Propagators den Betrag 1 hat [41], also

$$\left| FT \left[p(\vec{b}) \right] \right|^2 = 1 \quad (2.64)$$

gilt. Durch zweifache Anwendung von Parsevals Theorem kann gezeigt werden, dass:

$$\begin{aligned} \int \left| \psi_{Aus}(\vec{b}) \right|^2 d\vec{b} &= \int |\Psi_{Aus}(\vec{u})|^2 d\vec{u} \\ &= \int \left| FT \left[\psi_{Ein}(\vec{b})q(\vec{b}) \right] \right|^2 d\vec{u} \\ &= \int \left| \psi_{Ein}(\vec{b})q(\vec{b}) \right|^2 d\vec{b} \end{aligned} \quad (2.65)$$

gilt. Damit ergibt sich die Menge I an Elektronen, die beim Durchgang durch einen Slice verloren geht, zu

$$\begin{aligned} I &= \int \left(\left| \psi_{Aus}(\vec{b}) \right|^2 - \left| \psi_{Ein}(\vec{b}) \right|^2 \right) d\vec{b} \\ &= \int \left| \psi_{Ein}(\vec{b}) \right|^2 \left[\exp \left(\frac{2\pi}{\hbar v} \Phi_p''(\vec{b}) \right) - 1 \right] d\vec{b} \\ &\approx \int \frac{4\pi}{\hbar v} \left| \psi_{Ein}(\vec{b}) \right|^2 \Phi_p''(\vec{b}) d\vec{b} \end{aligned} \quad (2.66)$$

und die Gesamtintensität I_n nach Durchgang durch n Slices berechnet sich einfach durch die Summe

$$I_n = \sum_{i=1}^n \frac{4\pi}{\hbar v} \int \left| \psi_i(\vec{b}) \right|^2 \Phi_{p,i}''(\vec{b}) d\vec{b} \quad (2.67)$$

Nun, da die Vorgehensweise zur Berechnung der Intensität über die Multislice-Methode verdeutlicht wurde, ist es nötig, eine geeignete Darstellung des Potentials $\Phi_p(\vec{r})$ zu finden,

welche auch die Streuung in hohe Winkel korrekt beschreibt. Dafür wird das Potential analog zu Gleichung 2.33 in seine Fourierkomponenten $V_{\vec{g}}$ zerlegt. Diese berechnen sich zu

$$V_{\vec{g}} = \frac{h^2}{2\pi m_0} \frac{1}{\Omega} \sum_k f_k(\vec{s}, M_k) \exp(-M_k \vec{s}^2) \exp(-2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}_k) , \quad (2.68)$$

mit den bekannten atomaren Streufaktoren f_k und dem *Debye-Waller Faktor* $\exp(-M_k \vec{s}^2)$ erklären. Zur Vereinfachung wurde der Vektor $\vec{S} = \vec{g}/2$ eingeführt, für dessen Betrag gilt demnach $|\vec{s}| = \sin(\theta)/\lambda$. Um den Realteil des Potentials zu berechnen, können die in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Werte für f_k von Doyle und Turner verwendet werden [29], diese sind bis zu einem $|\vec{s}|$ von etwa 20 nm^{-1} gültig. Der für die TDS relevante absorptive Teil des Potentials wird über den absorptiven Formfaktor f_k'' berechnet, dieser ergibt sich nach [42] zu

$$f_k''(\vec{s}, M_k) = \frac{2h}{m_0 v} \int_{D_I}^{D_A} f_k(|\vec{s}'|) f_k(|\vec{s} - \vec{s}'|) \left[1 - \exp\left(-2M_k (\vec{s}'^2 - \vec{s} \cdot \vec{s}')\right) \right] d\vec{s}' . \quad (2.69)$$

Im Fall der HAADF-Abbildung muss diese Integration also über den Bereich des verwendeten Dunkelfelddetektor ausgeführt (Innenwinkel D_I und Außenwinkel D_A). Da dieser in Winkelbereichen oberhalb von 40 mrad ($\Rightarrow |\vec{s}| \gtrsim 20 \text{ nm}^{-1}$ für eine Beschleunigungsspannung von 300 kV) liegt, können die Doyle-Turner Werte für f_k nicht mehr verwendet werden, stattdessen können die analytischen Ausdrücke von Weickenmeier und Kohl [30] verwendet werden.

Größter Unterschied der AP- zur FP-Approximation ist die Vernachlässigung der Mehrfachstreuung (vgl. kinematische Näherung in Abschnitt 2.3.1). Es ist daher wahrscheinlich, dass die beiden Ansätze insbesondere für dicke Proben voneinander abweichen. Die Anwendung auf das GaP/Si-Materialsystem sowie eine Untersuchung des Einflusses der Mikroskopparameter erfolgt in Kapitel 4.1.

KAPITEL 3

Experimentelle Methoden

In diesem Abschnitt sollen die verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt werden, beginnend mit der Herstellung der Proben mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) hin zu den verschiedenen Charakterisierungsmethoden. Diese bestehen aus der Rasterkraftmikroskopie in Kombination mit selektivem Ätzen zur Untersuchung der inneren GaP/Si-Grenzfläche. Der Schwerpunkt der Charakterisierung liegt auf den verschiedenen TEM- und insbesondere STEM-Methoden.

3.1 Wachstum von GaP auf Si mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie

Der Begriff *Epitaxie* bezeichnet das geordnete Wachstum von kristallinem Material auf ein kristallines Trägersubstrat. Es existieren verschiedene technische Umsetzungen, am gebräuchlichsten sind die Molekularstrahlepitaxie (*molecular beam epitaxy*, MBE), die Flüssigphasenepitaxie (*liquid phase epitaxy*, LPE) und die hier verwendete MOVPE.

Die namensgebende Besonderheit der MOVPE ist, dass die Ausgangsstoffe für das Wachstum, die sog. *Prekursoren*, als metallorganische Verbindungen vorliegen. Die meist flüssigen Prekursoren lagern in Edelstahlgefäßen, den sog. *Bubblern*. Ein Trägergas, meist Wasserstoff (H_2) oder Stickstoff (N_2), wird durch diese Bubbler geleitet und sättigt sich mit den Prekursormolekülen. Das Trägergas mit den Prekursormolekülen wird nun in einem laminaren Gasstrom durch den Reaktor geleitet. Um Vorreaktionen der Gruppe-III- und V-Prekursoren zu verhindern, werden sie in getrennten Leitungen transportiert und kommen erst direkt im Reaktor in Kontakt. Auf einem heizbaren Graphitblock, dem sogenannten *Suszeptor*, befindet sich das Substrat. Bei der Konvektion und Diffusion hin zum heißen Substrat werden die Prekursormoleküle zerlegt und adsorbieren an der Oberfläche. Hier können sie diffundieren bis sie schließlich in einer chemischen Reaktion in den Festkörper inkorporiert werden. Die eventuell noch vorhandenen organischen

Restgruppen werden abgespalten und mit dem Gasstrom abtransportiert. Aufgrund des höheren Gleichgewichtsdampfdrucks über dem Substrat, den der verwendete P-Prekursor gegenüber dem Ga-Prekursor hat, kommt es zum sogenannten *inkongruenten Verdampfen*. Das heißt, dass Gruppe-V-Elemente leichter aus dem Kristall ausdampfen. Um dem entgegen zu wirken und sicherzustellen, dass sich keine Tropfen von Gruppe-III-Atomen bilden, muss stets ein Überangebot der Gruppe-V-Prekursoren angeboten werden. Man spricht daher von Gruppe-III dominierten Wachstumsbedingungen, da das Angebot an Gruppe-III-Molekülen die Wachstumsrate bestimmt. Die wichtigsten Parameter, die das Wachstum beeinflussen, sind die Wachstumstemperatur und der Partialdruck p_{partial} der jeweiligen Spezies. Dieser berechnet sich wie folgt:

$$p_{\text{partial}} = p_{\text{reactor}} \cdot \frac{Q_s}{Q_{\text{tot}}} \cdot \frac{p_s(T)}{p_{\text{pc}} - p_s(T)}, \quad (3.1)$$

wobei p_{reactor} der Reaktordruck, Q_s der Fluss des Trägergases in den Bubbler, Q_{tot} der Gesamtfluß durch den Reaktor, p_s der Dampfdruck der Quelle und p_{pc} der Druck im Bubbler ist. Ein weiterer wichtiger Parameter stellt das V/III-Verhältnis während des Wachstums dar. Eine Veranschaulichung der bei der MOVPE auftretenden Prozesse ist in Abbildung 3.1 zu finden.

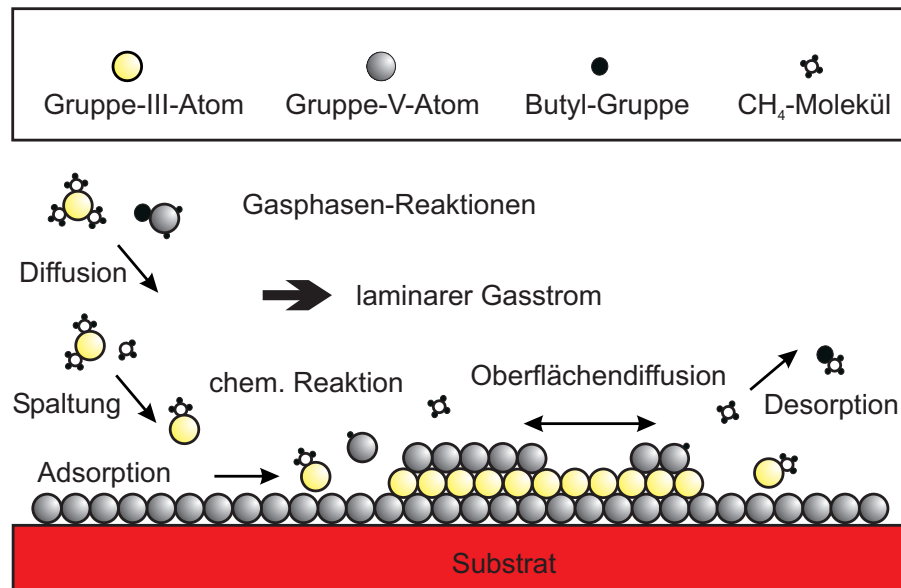


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der bei der MOVPE auftretenden Prozesse.

Ein Vorteil der MOVPE gegenüber anderen Epitaxiemethoden, wie beispielsweise MBE, ist ihre Skalierbarkeit, da kein aufwändiges Hochvakuum notwendig ist. Aktuell können in kommerziell erhältlichen Epitaxieanlagen Wafer mit einem Durchmesser von 300 mm bewachsen werden. Zudem existieren bereits Prototypen mit noch größerem Fassungs-

vermögen. Ein Nachteil der MOVPE liegt in den verwendeten Prekursoren. Aufgrund ihrer organischen Restgruppen kann es im Vergleich zur MBE zum erhöhten Einbau von Kohlenstoff kommen. Zudem müssen jedes abzuscheidende Material metallorganische Verbindungen mit geeigneter Zerlegungscharakteristik gefunden werden. Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Nachteil ist ihre potentielle Toxizität und Brennbarkeit. Dies macht aufwändige Sicherheitsmaßnahmen, wie ein Gaswarnsystem, unabdingbar.

Zudem sind, durch das fehlende Vakuum, viele aus der MBE bekannte in-situ Untersuchungsmethoden während des Wachstums, wie Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen (*low energy electron diffraction*, LEED) oder Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (*reflection high energy electron diffraction*, RHEED), nicht anwendbar.

Das Wachstum von GaP auf Si weist einige Besonderheiten auf. So handelt es sich um eine *Heteroepitaxie*, auf Grund des Wachstums verschiedener Materialien aufeinander, im Kontrast zur *Homoepitaxie*, die das Wachstum auf ein Substrat gleichen Materials bezeichnet. Zum anderen unterscheidet sich GaP in der Kristallstruktur durch seine zweiatomige Basis von Si, woraus weitere Schwierigkeiten entstehen können (vgl. Abschnitt 2.2).

Die in dieser Arbeit untersuchten GaP/Si-Heterostrukturen wurden in einem horizontalen *Aixtron AIX 200 GFR* Reaktor hergestellt. In dessen Reaktor kann ein Wafer mit 2 Zoll Durchmesser bewachsen werden. Die nochmals mit Si überwachsenen Heterostrukturen wurden in einer aus zwei verbundenen *Aixtron Crius G5* Reaktoren bestehenden Clusteranlage gewachsen. Sie besitzt zwei getrennte Reaktoren für Si und III/V Wachstum. Die Reaktoren sind ausgelegt auf das Bewachsen eines 300 mm Wafers, es können jedoch auch 13 2 Zoll Wafer gleichzeitig bewachsen werden.

Als Substrate wurden Si-Wafer mit einer Fehlorientierung von 0.1° , 2° bzw. 6° in $[110]$ -Richtung gewählt um die Bildung von Doppelstufen auf der Oberfläche zu begünstigen [43]. Die $0,1^\circ$ fehlorientierten Substrate fallen noch in die Spezifikationen des CMOS-Prozesses und werden daher im Folgenden als exakt orientierte Substrate bezeichnet. Vor dem eigentlichen Wachstum wurden die Wafer einer nass-chemischen Vorbehandlung unterzogen, die an den Shiraki-Prozess angelehnt ist [44]. Sie besteht vereinfacht aus dem Entfetten der Wafer mittels Schwefelsäure (H_2SO_4), im Anschluss wird durch die Behandlung mit 90°C heißer $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ Lösung (im Verhältnis 1:1:3) eine dünne Oxidschicht an der Oberfläche erzeugt, in der Verunreinigungen gebunden werden sollen. Durch Ätzen des Substrats mit Flusssäure (HF) wird diese Oxidschicht mit den Verunreinigungen wieder entfernt. Zwischen den Arbeitsschritten erfolgt jeweils eine Reinigung mit Reinstwasser.

Als Precursor für das Si Wachstum dient Silan (SiH_4) und für das Wachstum von GaP wird Triethylgallium (TEGa) und Tertiärbuthylphosphin (TBP) verwendet. Als Trägergas

dient H_2 . Um die Dichte von Kristalldefekten zu minimieren, wurden spezielle Wachstumsbedingungen verwendet [45], die im Folgenden kurz beschrieben werden.

Das Wachstum beginnt mit einem etwa $1\ \mu\text{m}$ dicken homoepitaktischen Si Puffer, der bei einer Temperatur von 975°C abgeschieden wird. Diesem folgt ein Ausheizschritt bei 975°C bei hohem Wasserstoffdruck von 950 mbar. Unter Hochvakuumbedingungen sind auf der Oberfläche von (001)-orientiertem Si mit geringer Fehlorientierung monoatomare Stufen mit abwechselnder Dimer-Orientierung zu erwarten [43], dies entspricht einer (1×2) (2×1) Rekonstruktion. Die verwendeten Wachstumsbedingungen nutzen die anisotrope Oberflächendiffusivität der verschiedenen Si-Dimer Orientierung aus, so dass selbst bei exakten Substraten eine der beiden (2×1) rekonstruierten Terrassen über die andere dominiert. So entsteht eine Doppelstufen-artige Oberfläche mit nur einem kleinen Anteil an Monostufen, was in einer minimalen Anzahl von APDs, die an Monostufen nukleieren, resultiert. Die genaue Morphologie der Si-Oberfläche wurde in [45, 46] beschrieben.

Die Nukleation des GaP findet bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen von 450°C statt. Hierbei findet ein gepulster Wachstumsmodus, die sog. *flow-rate modulated epitaxy* (FME), Verwendung, wobei die beiden Prekursoren für Gruppe-III und -V abwechselnd, getrennt von einer einsekündigen Wachstumsunterbrechung, angeboten werden. Diese garantiert die Abscheidung einer glatten, zweidimensionalen Nukleationsschicht ohne das Auftreten von Stapelfehlern. Schließlich werden im kontinuierlichen Abscheidungsmodus bei einer höheren Temperatur von 675°C etwa 50 nm GaP abgeschieden. Dies führt dazu, dass die vorhandenen APDs zur Selbstannihilation gebracht werden.

Um die Struktur der GaP/Si Grenzfläche gezielt zu beeinflussen, werden diese, auf Qualität der GaP Schicht optimierten, Wachstumsbedingungen bewusst verändert. Dazu wird die Temperatur, sowie der Partialdruck des ersten angebotenen Prekursors in der Anfangsphase der Nukleation variiert.

3.2 Selektives Ätzen mit anschließender Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) ist eine der gängigsten Methoden zur strukturellen Charakterisierung von Oberflächen. Dies liegt zum einen an der Höhenauflösung unterhalb eines Nanometers und zum anderen an ihrer Einfachheit, da für Halbleiterproben meist keine aufwändige Probenpräparation notwendig ist. Die AFM basiert auf der Wechselwirkung (elektrisch oder mechanisch) einer kleinen, an einer Blattfeder, dem Cantilever, angebrachten Spitze mit der Probe. Durch Rasterung der Spitze in der x-y-Ebene über die Probe entsteht eine Karte der Oberfläche.

Für die AFM-Untersuchungen in dieser Arbeit wurde ein *Nanoscope IIIa* der Firma *digital instruments* verwendet. Mit diesem können Doppelstufen auf der Si-Oberfläche aufgelöst werden, die laterale Auflösung beträgt mit den verwendeten Spitzen etwa 5 nm.

Das Gerät wurde im sogenannten *Tapping-Modus* betrieben, in dem der Cantilever in geringer Entfernung zur Probe in Schwingung versetzt wird. Die Schwingung wird mittels eines Laserstrahls überwacht. Dieser wird an der Rückseite des Cantilevers reflektiert und trifft auf eine viergeteilte Photodiode, somit wird die Verbiegung des Cantilevers in ein elektrisches Signal umgewandelt. Durch die viergeteilte Photodiode können sowohl Verbiegungen als auch Scherungen, also Kräfte in z-Richtung und senkrecht dazu, detektiert werden. Wechselwirkt die Spitze mit der Probe, ändert sich die Frequenz der Schwingung. Da es sich um einen nicht-Kontakt Modus handelt ist die WW hauptsächlich Coulomb- oder van-der-Waals artig. Durch einen Regelkreis wird die Höhe z nun so weit verändert bis die ursprüngliche Frequenz wieder erreicht ist. Durch die Auftragung der zurückgelegten Strecke in z-Richtung gegen die Position der Spitze entsteht ein Höhenprofil der Probe. Der schematische Aufbau des Rasterkraftmikroskops ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

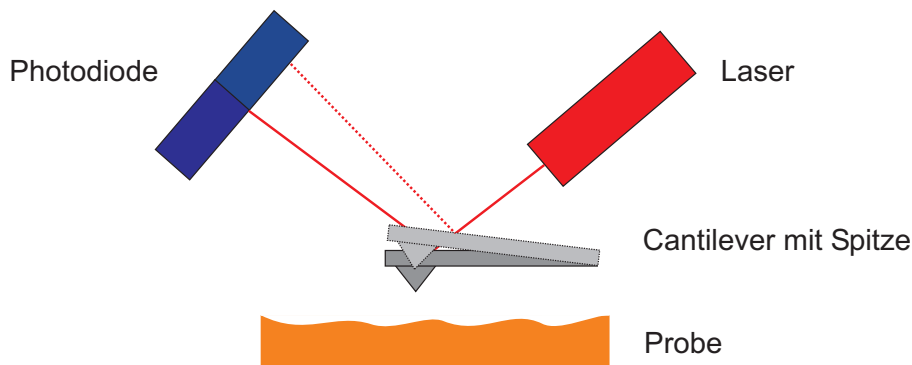


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Rasterkraftmikroskops.

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt jedoch nicht auf Untersuchung von Oberflächen, sondern in der Charakterisierung der GaP/Si-Grenzfläche. Sowohl die GaP-Oberfläche als auch die Si-Oberfläche vor dem Überwachsen mit GaP wurden bereits ausreichend mittels AFM charakterisiert [45, 46]. Um die GaP/Si-Grenzfläche nach dem Wachstum von GaP zu untersuchen, ist es nötig, gezielt das GaP abzutragen ohne das Si zu beeinflussen. Dies wird durch selektives Ätzen ermöglicht.

In Vorarbeiten [47] wurden bereits diverse Säuren auf ihre Tauglichkeit hin untersucht. Es zeigte sich, dass Königswasser, das Gemisch aus Salzsäure (HCl) Salpetersäure (HNO₃), die Voraussetzungen erfüllt, i.e. Selektivität gegenüber dem Si und eine geeignete Ätzrate. Das Königswasser greift selbst bei sehr langer Ätzzeit das Si nicht signifikant an. Darüber hinaus ist die bestimmte Ätzrate von etwa 10 nm/s ausreichend schnell um typische GaP Schichtdicke von etwa 50 nm innerhalb weniger Sekunden zu entfernen. Die freigelegte Grenzfläche kann nun wie gewöhnliche Halbleiterproben mittels AFM untersucht werden. Die freigelegte Si-Oberfläche wird höchstwahrscheinlich durch ein Oxid bedeckt sein, es kann jedoch angenommen werden, dass diese Oxidschicht dem Verlauf der wahren

Si-Oberfläche folgt, wie es für AlAs gezeigt wurde [48]. Das Vorgehen ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt. Da die laterale Auflösung durch die Ausdehnung der verwendeten Spitze limitiert ist, ist nicht zu erwarten, dass eine Durchmischung auf atomarer Skala aufgelöst werden kann. Das liegt daran, dass die AFM-Messungen stets eine Faltung der Spitzengeometrie mit der realen Probenoberfläche darstellen, wie beispielsweise in [49] diskutiert wird. Außerdem ist es fraglich, ob der chemische Ätzprozess auch auf atomarer Skala selektiv ist und ob Verunreinigungen auf der geätzten Probe zurückbleiben. Nichtsdestotrotz können die Messungen ein Indiz für die Präsenz von Durchmischung an der GaP/Si-Grenzfläche liefern.

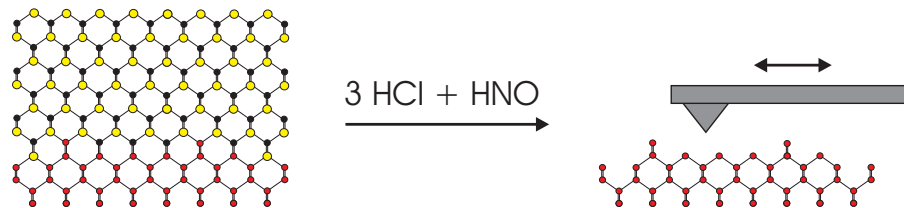


Abbildung 3.3: Prinzip des selektiven Ätzens: Der Galliumphosphidfilm wird durch Ätzen mit Königswasser entfernt. Anschließend wird die Oberflächenmorphologie des zurückbleibenden Siliziums mittels AFM untersucht. (Si Atome sind in rot, Ga und P Atome in gelb bzw. schwarz dargestellt.)

3.3 Beugung niederenergetischer Elektronen an der Si-Puffer-Oberfläche

Durch die geringe Eindringtiefe der Elektronen und die damit einhergehende hohe Oberflächensensitivität ist die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) eine geeignete Methode, eventuelle Oberflächenrekonstruktionen zu beobachten. Um die Oberflächenrekonstruktion der Si-Puffer vor der Abscheidung von GaP zu bestimmen, wurden separate Puffer unter den gleichen Wachstumsbedingungen abgeschieden und mit Hilfe eines LEED-Systems der Firma Omicron untersucht. Um die Degradierung der Oberfläche und Kontaminierungen zu verhindern, wurden die Proben direkt nach dem Wachstum mittels einer Ultrahochvakuum- (UHV)-Transportkammer aus der Handschuhbox des MOVPE-Reaktors in das UHV-System des LEED überführt und vermessen. Die LEED-Messungen wurden in der AG Molekulare Festkörperphysik am Fachbereich Physik durchgeführt.

3.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Wie bereits in Abschnitt 2.2 dargestellt, ist zum Verständnis der GaP/Si-Grenzfläche und der möglicherweise auftretenden Defekte räumlich hochaufgelöste Information über die lokale chemische Zusammensetzung nötig.

Durch die Fortschritte bei der Korrektur von Abbildungsfehlern magnetischer Linsen (vgl. Abschnitt 3.4.7) und die daraus resultierende Steigerung der Auflösung hat die TEM in den letzten Jahren immens an Bedeutung gewonnen und ist zu einer der führenden Methoden der Materialwissenschaften geworden. Durch die zunehmende Anwendung der Korrektur-Technik in der STEM liegt die Größe des benutzten Elektronenstrahls mittlerweile im Subangstroem-Bereich. Womit Auflösungen unterhalb von 50 pm erreicht werden können [50]. Doch auch konventionelle, nicht hochaufgelöste TEM-Techniken liefern wichtige Informationen, nicht zuletzt durch die mögliche Korrelation zwischen Untersuchungen des Realraums und des reziproken Raums durch Beugung.

Im folgende Abschnitt werden die verwendeten TEM-Techniken vorgestellt, die Reihenfolge ist grob nach der erreichbaren Auflösung der Methode sortiert. Den Anfang bildet jedoch die für alle TEM-Untersuchungen unvermeidliche Probenpräparation.

3.4.1 TEM-Probenpräparation

Bevor die Proben im TEM betrachtet werden können, müssen sie durch geeignete Probenpräparation bis zur Elektronentransparenz gedünnt werden. Die Präparation von Aufsichtsproben und Querschnittsproben unterscheidet sich dabei grundlegend. Die für diese Arbeit verwendeten Präparationsarten werden daher im Folgenden kurz dargestellt.

In Abbildung 3.4 ist die Herstellung einer Querschnittsprobe systematisch dargestellt. Zunächst werden zwei Stücke gleicher Größe unter Beachtung der Orientierung aus dem bewachsenen Wafer gespalten. Diese werden mittels Aceton und Propanol von Verunreinigungen an der Oberfläche befreit. Danach werden sie unter Zuhilfenahme von G1 Zweikomponentenkleber der Firma *Gatan* mit den bewachsenen Seiten aneinander geklebt und bei einer Temperatur von 140°C für etwa 10 Minuten ausgehärtet. Hierbei wird mittels einer Schraubzwinde Druck ausgeübt, um den entstandenen Klebespalt möglichst klein zu halten, ohne jedoch dabei die Probe zu zerbrechen. Die so gewonnen Probenstücke werden mittels einer *Well* Diamantdrahtsäge in Würfel mit einer Breite von 0.9 mm und Höhe von 1.9 mm gesägt, die Tiefe entspricht demnach der doppelten Substratdicke zuzüglich Klebespalt. Dabei ist erneut auf die Orientierung zu achten, da die kurze Seite der gesägten Würfel nach der Präparation der Durchstrahlrichtung im TEM entspricht. Die Würfel werden, um die Stabilität der späteren TEM-Probe zu gewährleisten, erneut mit Zweikomponentenkleber in Titanringe geklebt, deren Durchmesser von 3 mm dem gängigen TEM-Proben Format entspricht. Die nun in den Ring eingefasste Probe wird mittels mechanischen Schleifens von beiden Seiten auf eine Dicke von etwa 100 μm gedünnt und poliert. Im finalen Arbeitsschritt wird die Probe im Präzisionsionienpoliersystem (*precision ion polishing system*, PIPS) der Firma *Gatan* von beiden Seiten unter einem Winkel von jeweils etwa 5° mit Argon-Ionen gedünnt. Die Energie der Argon-Ionen

wird auf 5 keV eingestellt. Dieser Prozess wird so lange durchgeführt, bis sich am Klebspalt der Probe ein Loch bildet. Am Rand dieses Loches ist die Probe dünn genug, um elektronentransparent zu sein. Nach der Bildung des Loches wird die Probe durch stufenweise Reduzierung der Energie (4-2 keV) nachpoliert. Direkt vor dem Einschleusen in das TEM kann die Probe mit einem *Plasmacleaner* der Firma *Fischione* durch ein Hochfrequenz-generiertes Argon-Sauerstoff Plasma von organische Rückständen an der Oberfläche befreit werden.

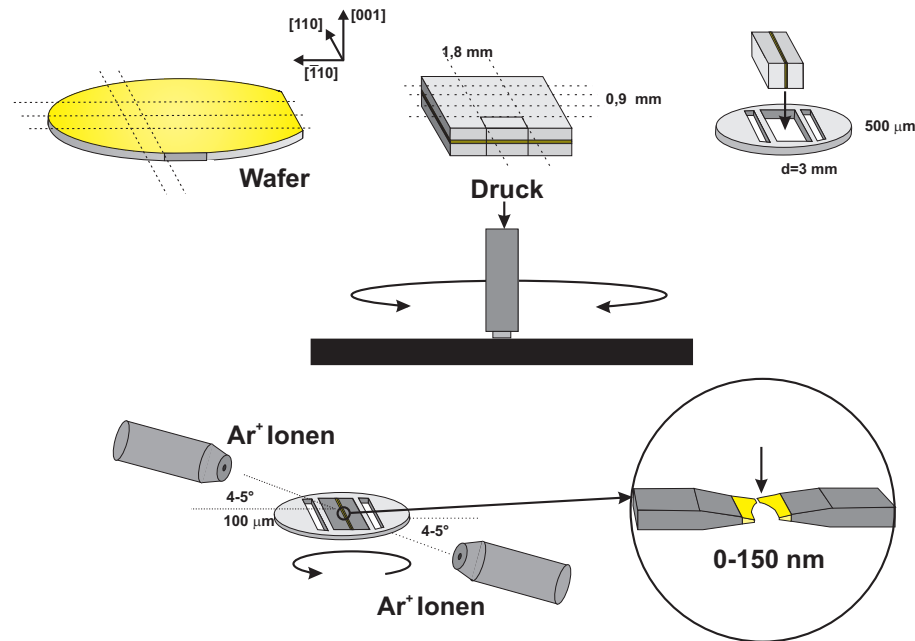


Abbildung 3.4: Präparation von Querschnittsproben: Vorgehensweise wird im Text beschrieben.

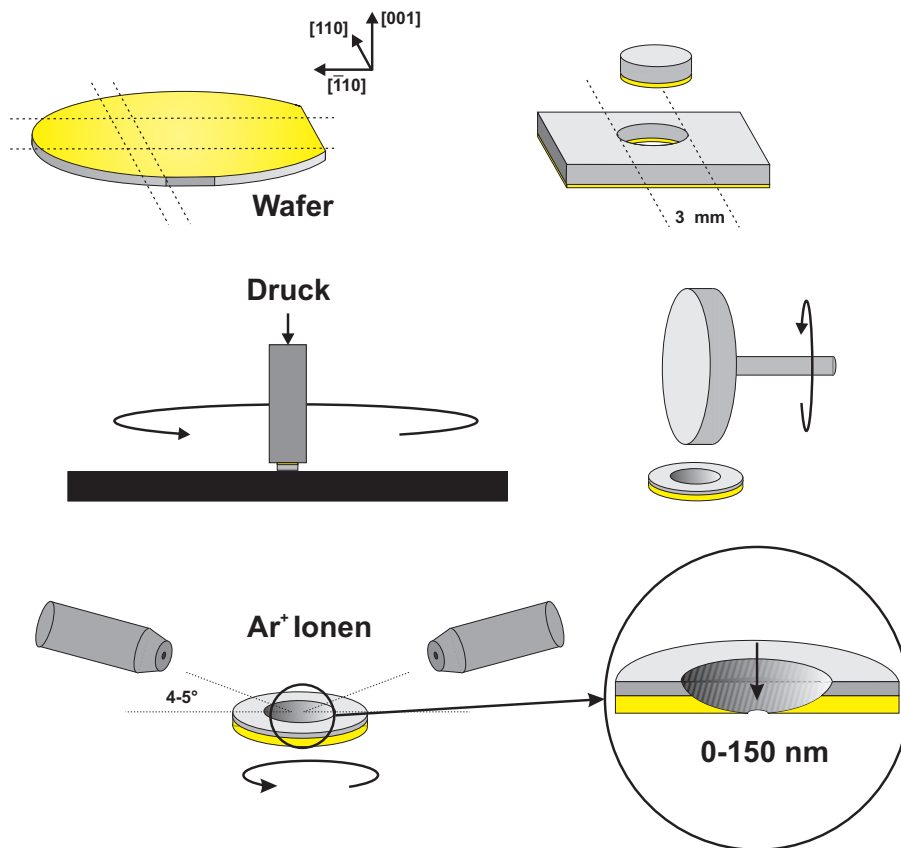


Abbildung 3.5: Präparation von Aufsichtsproben: Vorgehensweise wird im Text beschrieben.

Bei der Herstellung von Aufsichtsproben (siehe Abb. 3.5) wird auf einen stabilisierenden Titanring verzichtet, es entsteht also eine selbsttragende TEM-Probe. Dazu werden aus dem Wafer mit einer Ultraschallsäge Scheibchen mit 3 mm Durchmesser ausgesägt, dies entspricht wiederum dem üblichen TEM-Proben Format. Die Scheibchen werden durch mechanisches Schleifen auf der Substratseite auf eine Dicke von etwa $100\ \mu\text{m}$ gedünnt und poliert. Optional kann mit einem Dimpler der Firma *Fishione* eine Mulde in die Probe geschliffen werden um die nachfolgende Ionendünnung zu verkürzen. Analog zur Präparation von Querschnittsproben wird im finalen Schritt die Probe im *PIPS* bis zur Elektronentransparenz gedünnt und poliert. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Dünnung nur von der Substratseite geschieht um die aufgewachsene GaP Schicht nicht zu beschädigen. Vor dem Einschleusen der Probe in das TEM erfolgt ebenfalls eine Reinigung im *Plasmacleaner*.

3.4.2 Aufbau des TEM

In diesem Abschnitt soll der Aufbau eines modernen TEM am Beispiel eines doppelt C_S -korrigierten JEOL 2200FS gezeigt werden. Anhand eines Fotos der Säule dieses Mikroskops, das in Abbildung 3.6 dargestellt ist, soll der Pfad der Elektronen nachvollzogen werden.

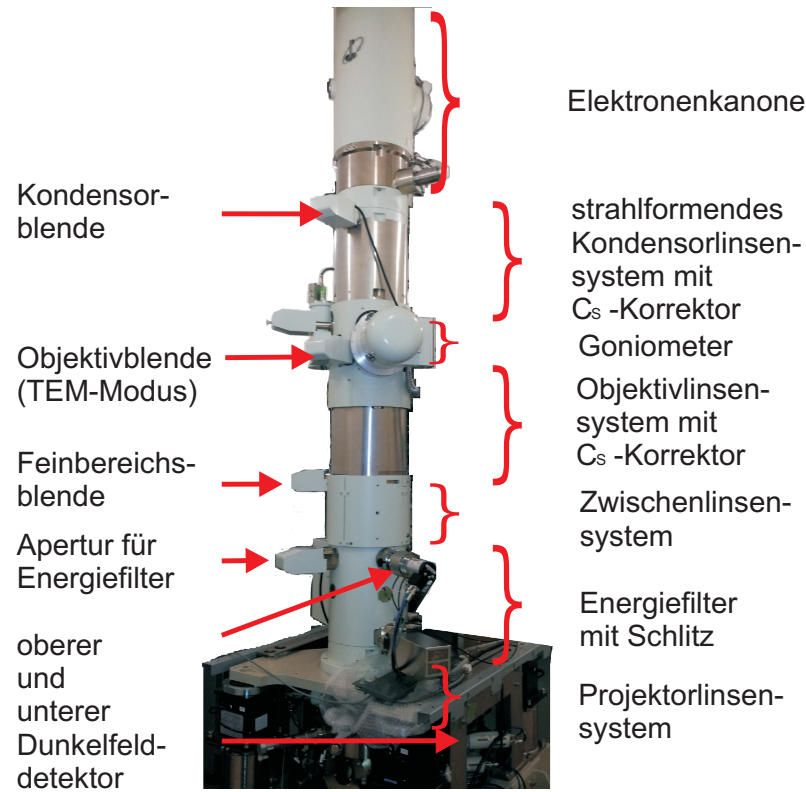


Abbildung 3.6: Aufbau eines TEM am Beispiel eines doppelt korrigierten JEOL 2200FS.

Der Elektronenstrahl wird durch eine Feldemissionskathode (*field emission gun*, FEG) erzeugt. Eine solche FEG besitzt eine höhere Intensität und geringere Energievariation als die, in älteren TEM verwendeten, rein thermischen Kanonen. Nach der Kanone folgt das strahlformende Kondensorlinsensystem. Über eine Apertur können achsferne Strahlen, die besonders mit Aberrationen behaftet sind, ausgeblendet werden und der Konvergenzwinkel (2α) des Elektronenstrahls festgelegt werden. Im TEM-Modus (siehe Abschnitte 3.4.3 und 3.4.5) sorgt das Kondensorsystem dafür, dass der Strahl parallel auf die Probe auftrifft. Im konvergenten Elektronenbeugungs- (*convergent beam electron diffraction*, CBED-) und STEM-Modus (Abschnitt 3.4.4 bzw. 3.4.6) sorgt es für die konvergente Beleuchtung der Probe. Durch die Korrektur der Aberrationen des Kondensorsystems (vgl. Abschnitt 3.4.7) ermöglicht der nachfolgende C_S -Korrektor die Erzeugung

eines Elektronenstrahls mit sehr geringer Ausdehnung, wodurch sehr hohe Auflösungen im STEM-Modus erreichbar sind.

Die zu betrachtende Probe befindet sich in einem Goniometer. Dieses ermöglicht es, die Probe in alle drei Raumrichtungen zu bewegen und um zwei Achsen relativ zum Strahl zu verkippen. In direkter Nähe zur Probe befindet sich das Objektivlinsensystem, welches im TEM-Modus für die größte Vergrößerung verantwortlich ist und dessen Aberrationen demnach die erreichbare Auflösung limitieren. Ebenfalls in direkter Nähe befindet sich ein Detektor für EDX-Messungen (Abschnitt 3.4.7). In der hinteren Brennebene der Objektivlinse entsteht das Beugungsbild. Mit der dort angebrachten Apertur können einzelne abgebeugte Strahlen zur Abbildung ausgewählt werden um Dunkel- bzw. Hellfeldaufnahmen anzufertigen (Abschnitt 3.4.3). Die Aberrationen des Objektivsystems werden über einen zusätzlichen C_S -Korrektor korrigiert, so dass ein aberrationsbereinigtes Bild in der hinteren Bildebene entsteht (vgl. wieder Abschnitt 3.4.7 zu Aberrationskorrektur). Dort liegt auch die Feinbereichsblende, mit deren Hilfe der Probenbereich eingeschränkt werden kann, aus dem Beugung detektiert wird.

Die nachfolgenden Zwischenlinsen mit variabler Stärke erlauben es, entweder das Beugungsbild in der hinteren Brennebene oder das Realbild in der Bildebene für die weitere Vergrößerung auszuwählen. Der darunter liegende Energiefilter separiert über eine Anordnung magnetischer Linsen Elektronen verschiedener Energie räumlich voneinander. Über einen folgenden Schlitz können daher Elektronen, die einen spezifischen Energieverlust erlitten haben, zur Abbildung ausgenutzt werden.

Das angeschlossenen Projektorlinsensystem dient zur weiteren Vergrößerung des Real- bzw. Beugungsbilds hin zu einem Fluoreszenzschirm oder einer Kamera. Im STEM-Modus dienen die Zwischen- und Projektionslinsen dazu, die effektive Kameralänge zwischen den Detektor und Probe zu variieren. Die Elektronen, die in hohe Winkel gestreut werden, können vor oder nach dem Durchgang durch den Energiefilter auf dem oberen bzw. unteren Dunkelfelddetektor registriert werden.

Die expliziten Strahlengänge für die verwendeten TEM-Methoden werden in den jeweiligen Abschnitten vorgestellt.

3.4.3 Konventionelle Dunkelfeldabbildungen

Die Dunkelfeldtechnik oder auch Beugungskontrastabbildung stellt eine simple Methode dar, die Qualität einer abgeschiedenen Schicht zu untersuchen. Dabei werden einzelne Beugungs-Reflexe zur Abbildung verwendet, die spezielle Informationen über Defekte, Komposition oder Verspannung tragen. Die Verwendung des direkten, unabgebeugten¹

1 Durch Mehrfachbeugung können auch abgebeugte Elektronen zurück in den direkten Strahl gelangen.

Strahls bezeichnet der Term Hellfeld wohingegen die Abbildung mit einem abgelenkten Strahl Dunkelfeldabbildung genannt wird. Um einen einzelnen Reflex auszuwählen, wird in der hinteren Brennebene der Objektivlinse eine Apertur eingeführt, deren Größe es erlaubt, sämtliche Reflexe des Beugungsbildes bis auf den für die Untersuchung relevanten auszublenden. Da bei dieser Art der Abbildung nur ein Strahl verwendet wird, dessen Phaseninformation verloren geht, wird sie auch als *Amplitudenkontrast* bezeichnet im Gegensatz zum *Phasenkontrast*, der bei der hochauflösenden TEM ausgenutzt wird.

Um den Einfluss von Linsenfehlern (siehe Kapitel 3.4.7) auf die Abbildung möglichst gering zu halten, wird zudem der einfallende Elektronenstrahl so gekippt, dass der ausgelebte abgelenkte Strahl auf der optischen Achse liegt (siehe Strahlengang in Abbildung 3.7). Obwohl die so gewonnenen Bilder keine atomare Auflösung aufweisen, ermöglichen sie es jedoch einen für TEM-Maßstäbe großen Bereich einer Probe zu charakterisieren.

Für die Untersuchung der GaP/Si-Heterostrukturen in dieser Arbeit wurde ein JEOL JEM 3010 UHR mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV verwendet. Spezielle Kippbedingungen ermöglichen eine polaritätssensitive Abbildung und damit die Detektion von APDs. Diese Bedingungen gehen auf [51] zurück und wurden beispielsweise in [16, 52, 53] bereits auf das GaP/Si-Materialsystem angewendet. Sie sollen nun am Beispiel einer $[\bar{1}10]$ -präparierten Querschnittsprobe erläutert werden. Die Probe wird von der Zonenachse weg gekippt, so dass das Zentrum des Laue Kreises auf (991) liegt. Dies führt zur gleichzeitigen Anregung des (117)-, (11 $\bar{5}$)– und (002)-Reflexes. Ab einer Probendicke von etwa 20 nm gelangt ein signifikanter Anteil der Intensität des (117)- und (11 $\bar{5}$)-Reflexes durch Mehrfachbeugung in den (002) Reflex. Diese mehrfachgebeugten Elektronenwellen besitzen einen polaritätsabhängigen Phasenschub, was zu Interferenz im (002)-Reflex führt. Das heißt, abhängig von der Polarität, besitzt der (002)-Reflex mehr bzw. weniger Intensität daher erscheint in der Dunkelfeldabbildung eine Phase heller als die andere, was die Detektion der APDs ermöglicht. Wird stattdessen der Lauekreis auf (99 $\bar{1}$) gebracht und der (00 $\bar{2}$) Reflex zur Abbildung verwendet, kehrt sich der Kontrast um. Analoge Kippbedingungen zur Abbildung von APDs existieren auch für die orthogonalen [110] und die [001] Querschnitts- bzw. Aufsichts-Orientierung. Die absolute Polarität kann ohne Kenntnis der Probendicke nicht aus den Dunkelfeldern bestimmt werden, daher wird im folgenden Abschnitt 3.4.4 die Polaritätsbestimmung mittels konvergenter Elektronenbeugung behandelt.

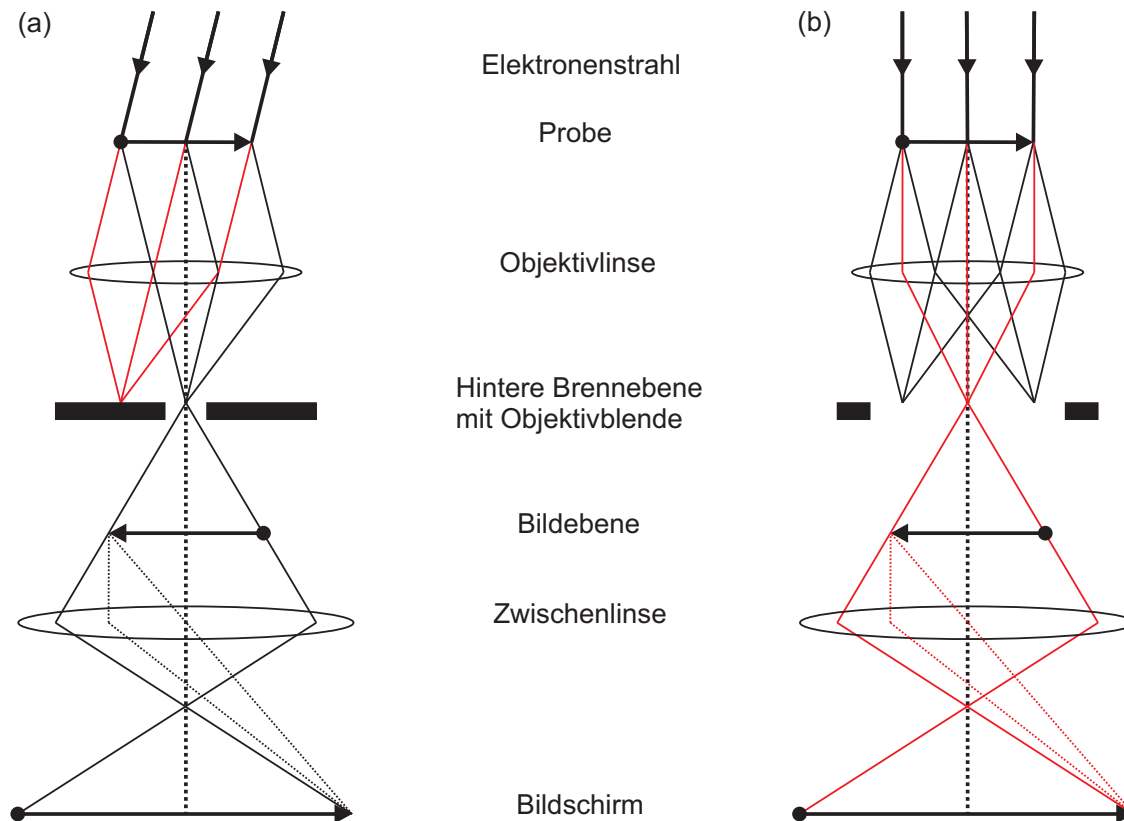


Abbildung 3.7: Vereinfachter Strahlengang im Transmissionselektronenmikroskop: Der Dunkelfeldmodus (a): Der Direktstrahl ist rot, und zur Vereinfachung nur einer der abgelenkten Strahlen schwarz dargestellt. Der Hochauflösungsmodus (b): Der Direktstrahl ist wieder rot und die abgelenkten Strahlen in schwarz dargestellt. Der Übersicht wegen ist der Pfad der abgelenkten Strahlen unterhalb der Objektivblende nicht dargestellt.

3.4.4 Konvergente Elektronenbeugung zur Polaritätsbestimmung

Mit Hilfe der konvergenten Elektronenbeugung (CBED) können wichtige Informationen wie Probendicke und Orientierung sehr genau ermittelt werden, in diesem Abschnitt soll gezeigt werden, wie die CBED-Technik in Kombination mit speziellen Kippbedingungen zur Bestimmung der absoluten Kristallpolarität benutzt werden kann.

Bei der CBED trifft der Elektronenstrahl nicht wie im konventionellen TEM-Modus parallel sondern mit einem Konvergenzwinkel 2α auf die Probe, wie in Abbildung 3.8 verdeutlicht. Dies hat zur Folge, dass der Strahl nicht mehr als ebene Welle mit Wellenvektor \vec{k}_0 beschrieben werden kann, sondern als Wellenpaket mit verschiedenen einfallenden \vec{k} -Vektoren. Dadurch werden aus den im TEM-Modus punktförmigen Beugungsreflexen in der hinteren Brennebene der Objektivlinse Beugungsscheibchen. Die komplexen Interferenzeffekte, die in diesen Beugungsscheibchen beobachtet werden können, beinhalten wertvolle Informationen.

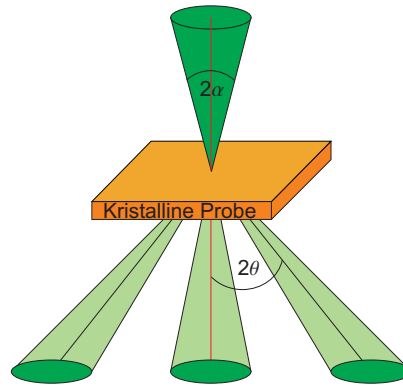


Abbildung 3.8: Vereinfachter Strahlengang im CBED-Modus.

Für die CBED-Messungen wurde ebenfalls das JEOL JEM 3010 UHR Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV verwendet. Die zweitkleinste mögliche Kondensorblende wurde verwendet, was in einem Semikonvergenzwinkel von $\alpha=5$ mrad resultiert. Dies führt dazu, dass die beobachteten Beugungsscheibchen bei den relevanten Kameralängen von 80-120 cm nur sehr gering überlappen und deutlich unterscheidbar sind. Um nun die Polarität des Kristalls zu bestimmen, werden die in Abschnitt 3.4.3 vorgestellten polaritätssensitiven Kippbedingungen erneut verwendet, wie beispielsweise in [54] beschrieben. Es wird ausgenutzt, dass die Intensität, die aus den (115)- und (117)-Reflexen durch Mehrfachbeugung in den (002)-Reflex gelangt, einen polaritätsabhängigen Phasenschub erfährt. Dadurch entsteht im (002)-Beugungsscheibchen ein charakteristisches Interferenzmuster. Abhängig von der Polarität ist ein helles Kreuz auf dunklerem Hintergrund oder ein dunkles Kreuz auf hellerem Hintergrund zu erkennen, bei Verwendung der analogen Kippbedingungen für den (00-2)-Reflex, kehrt sich der Kontrast des Interferenzmusters gerade um. Durch Vergleich der experimentellen CBED-Muster mit Simulationen, die mit Hilfe der Blochwellenroutine der JEMS Software [33] erzeugt werden, kann die absolute Polarität zweifelsfrei bestimmt werden. Die vorgestellte Technik wurde bereits erfolgreich auf das GaP/Si-Heterostrukturen angewendet [16, 52].

3.4.5 Hochaufgelöste TEM

Im Vergleich zur Dunkelfeldabbildung wird bei der hochaufgelösten Transmissionselektronenmikroskopie (*high resolution transmission electron microscopy*, HRTEM) eine größere Objektivblende verwendet, diese erlaubt den Durchgang mehrerer Strahlen, wie im Strahlengang in Abbildung 3.7 dargestellt ist. Die Strahlen können miteinander interferieren, so dass der Phasenunterschied, den sie tragen, in einen Intensitätsunterschied umgewandelt wird, daher wird die Art des Kontrastes auch als *Phasenkontrast* bezeichnet. Für optimale Ergebnisse ist eine sehr genaue Ausrichtung der Probe in Zonenachse nötig.

Die Auflösung ist durch die Abbildungsfehler der Linsen limitiert. Diese Limitierung kann durch Korrektur von Linsenfehlern (siehe Abschnitt 3.4.7) aufgehoben werden. Die maximal erreichbare Auflösung beim verwendeten, unkorrigierten, JEOL 3010 UHR liegt nach Gleichung 3.7 bei etwa 0,17 nm. Das heißt, dass die einzelnen Atome eines Dumbbells des Si bzw. GaP in [110]-Orientierung, deren Abstand etwa 0,14 nm beträgt, damit nicht aufgelöst werden können. Eine direkte Bestimmung der Polarität oder gar die der chemischen Zusammensetzung der Grenzfläche ist daher nicht möglich.

Selbst bei ausreichender Auflösung ist der Kontrasttransfer im TEM eine komplexe Funktion der Mikroskopparameter und Aberrationen [55, 56]. Dies macht eine Kontrastumkehr möglich, so dass aus einer gemessenen HRTEM-Abbildung nicht ohne weiteres auf die Struktur der untersuchten Probe geschlossen werden kann. Das macht den Vergleich mit Simulationen notwendig.

3.4.6 Hochaufgelöstes HAADF

Die STEM und insbesondere die HAADF-Methode haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Dies liegt vor allem am Einzug der Korrektortechnik und dem damit verbundenen gestiegenen Auflösungsvermögen, dank immer kleinerer erreichbarer Strahldurchmesser. Zudem sind die gemessenen Bilder sehr intuitiv zu interpretieren. Eine Kontrastumkehr, wie sie beim HRTEM beobachtet werden kann, ist beim HAADF aufgrund der vollkommen anderen Bildentstehung nicht zu erwarten (vgl. inkohärente Abbildung in Abschnitt 2.3.2).

Der schematische Strahlengang für den STEM-Modus ist in Abbildung 3.9 (a) dargestellt. Der Elektronenstrahl wird in modernen STEM meist durch eine FEG erzeugt, damit diesen in der Regel höhere Intensitäten erreicht werden können als bei einer konventionellen thermischen Kanone. Die hohen Intensitäten sind nötig, um ein ausreichendes Signal:Rausch-Verhältnis in bei HAADF-Abbildungen zu gewährleisten. Das Kondensorlinsensystem dient im STEM-Modus dazu, den erzeugten Elektronenstrahl auf die Probe zu fokussieren. Der Elektronenstrahl wird mit Hilfe zusätzlicher Ablenkspulen über die Probe gerastert, durch Auftragung des jeweiligen gemessenen Signals gegen die Strahlposition entsteht eine vergrößerte Abbildung. Eine Objektivblende (im STEM-Modus wird die Blende oberhalb der Probe als Objektivblende bezeichnet) dient dazu Randstrahlen, die besonders stark von Aberrationen betroffen sind, auszublenden. Diese Blende legt damit den Konvergenzhalfwinkel α des Elektronenstrahls fest.

Bei der Wechselwirkung des einfallenden Elektronenstrahls mit der kristallinen Probe entstehen eine Vielzahl verschiedenerer, nutzbarer Signale (vgl. Abschnitt 2.3). So können in kleine Winkel gebeugte oder gestreute Elektronen auf einem geschlossenen oder ringförmigen Hellfeld-Detektor (*annular bright field, ABF*) registriert werden. Aber auch

Signale aus inelastischer Wechselwirkung, wie EDX und EELS, können mit entsprechenden Detektoren genutzt werden. Für die im Vordergrund stehenden HAADF-Messungen ist es jedoch nötig, die Elektronen zu detektieren, die in hohe Winkel gestreut werden. Diese können mit Hilfe des ringförmigen HAADF-Detektors gemessen werden, dessen Akzeptanzwinkel sich über die Kameralänge einstellen lässt.

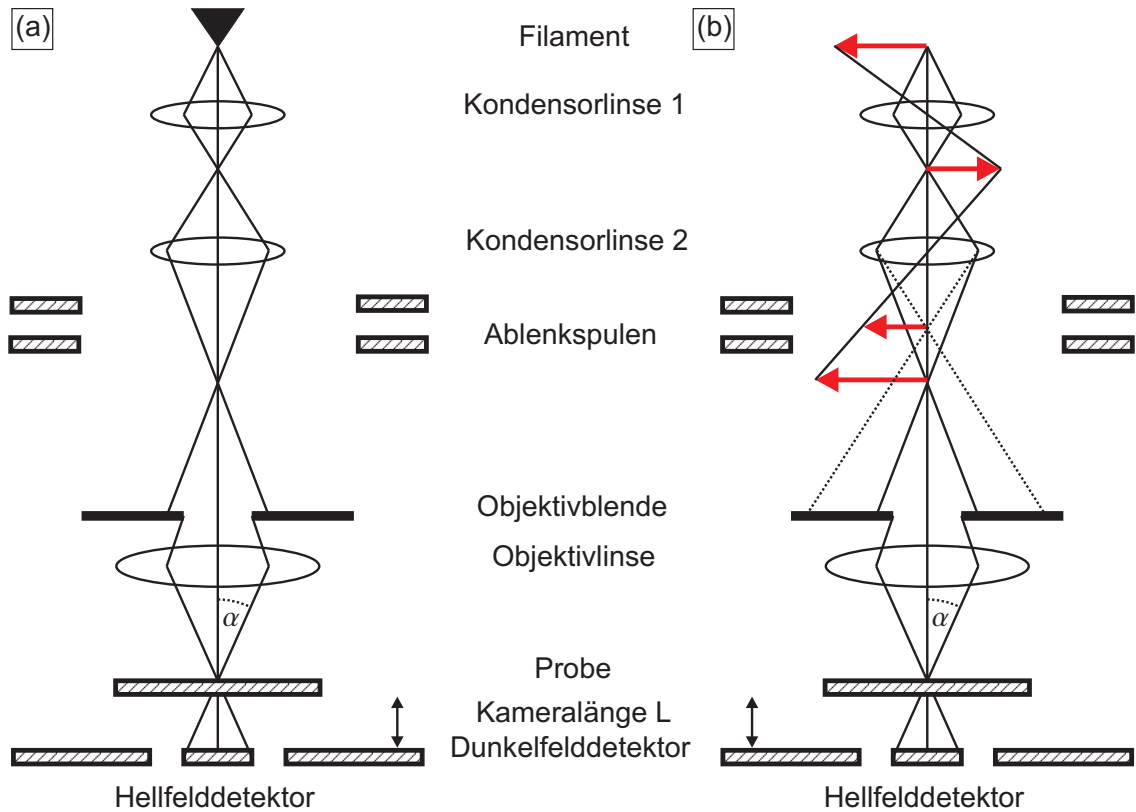


Abbildung 3.9: Vereinfachter Strahlengang im Rastertransmissionselektronenmikroskop (a) und Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Strahldurchmesser und Intensität (b).

Die Auflösung des STEM ist fast ausschließlich durch die Größe des verwendeten Elektronenstrahls begrenzt. Um einen möglichst kleinen Strahl zu erzeugen ist das Ziel also das Bild der Kathode möglichst stark zu verkleinern. Wie in Abbildung 3.9 (b) zu erkennen, bedeutet die Verkleinerung der Quelle eine stärkere Anregung der Kondensorlinse und bei gleicher Objektivblende eine Verringerung der Intensität.

Die Korrektur der Linsenfehler des strahlformenden Systems (siehe Abschnitt 3.4.7) erlaubt die Verwendung einer größeren Objektivblende. Dies führt zu einer erhöhten Intensität und einem kleineren Strahldurchmesser und demzufolge zu einer Verbesserung des Kontrasts und einer höheren Auflösung.

Die für diese Arbeit relevanten HAADF-Messungen wurden an drei verschiedenen Mikroskopen mit C_S -korrigiertem strahlformenden System durchgeführt. Zum einen an einem *FEI Titan 80-300* bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV. Dieses Gerät befindet sich am Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen am Forschungszentrum Jülich. Zum anderen an einem JEOL 2200FS bei 200 kV, am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg. Beim dritten verwendeten Mikroskop handelt es sich um ein JEOL ARM, das ebenfalls bei 200 kV betrieben wurde. Dieses Gerät befindet sich am Institut für angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt.

3.4.7 Aberrationen magnetischer Linsen und deren Korrektur

Analog zu Glaslinsen in der Lichtmikroskopie leiden auch die in der Elektronenmikroskopie verwendeten magnetischen Linsen an Linsenfehlern. Die markantesten Abbildungsfehler sollen zunächst phänomenologisch erläutert werden, bevor ihre mathematische Beschreibung und Korrektur vorgestellt wird.

Am deutlichsten wird die erreichbare Auflösung eines konventionellen TEMs durch die *sphärische Aberration* (oder auch Öffnungsfehler) limitiert. Dieser Linsenfehler beschreibt die Tatsache, dass achsferne Strahlen von einer nicht perfekten Linse stärker oder schwächer gebrochen werden als achснаhe Strahlen. Es existieren also verschiedene Brennebenen und Bildebenen für diese Strahlen. Die Stärke der sphärischen Aberration wird durch den sphärischen Aberrationskoeffizienten C_S angegeben. Aufgrund der Natur der Lorentzkraft besitzen zylindrische magnetische Linsen stets ein positives C_S , so dass achsferne Strahlen stets stärker gebrochen werden als achснаhe Strahlen.

Die *chromatische Aberration*, quantifiziert durch den Koeffizienten C_C , bewirkt, dass eine Linse Elektronen verschiedener Energien unterschiedlich stark bricht. Da diese Aberration mit dem Faktor $\frac{\Delta E}{E}$ skaliert, wirkt sich eine hohe Beschleunigungsspannung, die Verwendung einer FEG an Stelle einer thermischen Kanone und die Nutzung eines Energiefilters positiv aus. Zudem ist die Verwendung dünner Proben von Vorteil.

Der *Astigmatismus* bezeichnet die Abbildung eines punktförmigen Objektes als ausgehenden Stab. Er wird hervorgerufen durch Inhomogenitäten des Magnetfeldes einer Linse, die durch ihre nicht perfekt zylindrische Form zustande kommen. Der Astigmatismus kann durch einfache Stigmator-Linsen korrigiert werden, die in den meisten konventionellen Mikroskopen vorhanden sind.

Zur allgemeinen Beschreibung des Einflusses der Abbildungsfehler auf die Abbildung wird die Wellenfunktion des einfallenden Strahls in der Ebene der Objektivblende betrachtet (vgl. dazu die Strahlengänge in Abb. 3.9 (a) und 3.7 (b)). Dabei gilt die folgende Betrachtung sowohl für den STEM-Modus, in dem die Aberrationen des strahlformenden

Systems relevant sind (vor der Probenebene), als auch für den TEM-Modus, wenn keine Probe im Strahlegang befindet. Im TEM-Modus sind die Aberration der Objektivlinse relevant (hinter der Probenebene). Die Wellenfunktion des Elektronenstrahls ergibt sich aus der Fouriertransformation des Phasenschubs φ , den die Elektronen in der jeweiligen Aperturebene erfahren:

$$\Psi(\vec{r}) = FT\left\{\exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda}\varphi(\omega)\right)\right\}, \quad (3.2)$$

wobei \vec{r} die Position in der Objektebene darstellt und ω die Position in der Aperturebene. Die Intensität I des Strahls ergibt sich wie gewohnt aus:

$$I(\vec{r}) = \Psi(\vec{r})^* \Psi(\vec{r}), \quad (3.3)$$

wobei $\Psi(\vec{r})^*$ die komplex konjugierte Wellenfunktion bezeichnet. Der durch die Aberrationen verursachte Phasenschub $\varphi(\omega)$ kann geschrieben werden als:

$$\begin{aligned} \varphi(\omega) = \text{Re} \{ & + \frac{1}{2}\bar{\omega}^2 A_1 + \frac{1}{2}\omega\bar{\omega} C_1 \\ & + \frac{1}{3}\bar{\omega}^3 A_2 + \omega^2\bar{\omega} B_2 \\ & + \frac{1}{4}\bar{\omega}^4 A_3 + \frac{1}{4}(\omega\bar{\omega})^2 C_3 + \omega^3\bar{\omega} S_3 \\ & + \frac{1}{5}\bar{\omega}^5 A_4 + \omega^3\bar{\omega}^2 B_4 + \omega^4\bar{\omega} D_4 \\ & + \frac{1}{6}\bar{\omega}^6 A_5 + \frac{1}{6}(\omega\bar{\omega})^3 C_5 + \omega^4\bar{\omega}^2 S_5 + \omega^5\bar{\omega} R_5 \\ & + \dots \} , \end{aligned} \quad (3.4)$$

wobei $\bar{\omega}$ das konjugiert Komplexe zu ω ist. Die auftretenden Koeffizienten und ihre ungefähre Größe sind in Tabelle 3.1 den entsprechenden Aberrationen zugeordnet (nach [57]). Die Messung der Größe erfolgt meist über die sogenannten Zemlin-Tableaus [58, 59], bei denen Diffraktogramme eines amorphen Films betrachtet werden. Die Gestalt der Diffraktogramme weicht aufgrund der Aberrationen von ihrer idealen rotationssymmetrischen Form ab, insbesondere bei gekippten einfallendem Strahl. Um die Aberrationen zu berechnen wird bei einem konstanten Kippwinkel der Azimuth des Strahls zwischen 0 und 2π variiert. Eine digitale Auswertung der Kippserie ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der Aberrationen innerhalb kurzer Zeit.

Name der Aberration	Symbol	Größenordnung
Defokus	C_1 oder Δf	1 nm - 1 μ m
Zweizähliger Astigmatismus	A_1	1 - 100 nm
Axiales Koma	B_2	10 nm - 1 μ m
Dreizähliger Astigmatismus	A_2	10 nm - 1 μ m
Sphärische Aberration	C_3 oder C_S	1 - 2 mm
Sternfehler	S_3	1 - 20 μ m
Vierzähliger Astigmatismus	A_3	1 - 20 μ m
Axiales Koma 4. Ordnung	B_4	< 0,2 mm
Axialer Dreilappfehler	D_4	< 0,2 mm
Fünzfähliger Astigmatismus	A_4	< 0,2 mm
Sphärischer Aberration 5. Ordnung	C_5	1- 10 mm
Sternfehler 5. Ordnung	S_5	< 10 mm
Axialer Rosettenfehler	R_5	< 10 mm
Sechszähliger Astigmatismus	A_5	< 10 mm

Tabelle 3.1: Liste der Aberrationskoeffizienten bis hin zur fünften Ordnung. Die rechte Spalte gibt die Größenordnung der jeweiligen Aberration für ein konventionelles TEM an, höhere Ordnung als C_S sind angegeben für ein C_S -korrigiertes Mikroskop, nach [57].

Die aufgrund der Variation der Elektronenenergie vorhandene chromatische Aberration wird durch eine Modifikation des Defokus Δf (bzw. C_1) berücksichtigt:

$$\Delta f_c = \Delta f + C_C \frac{E - E_0}{E_0} . \quad (3.5)$$

Um die optimalen Bedingungen für Phasenkontrast zu erhalten darf nach Rayleigh [60] der Phasenschub $\Delta\varphi$ nicht mehr als $\lambda/4$ betragen. Daraus folgerte Scherzer dass der Phasenschub über die Apertur zwischen 0 und $\lambda/4$ liegen sollte [61]. Für konventionelle TEMs deren C_S die erste nicht korrigierte Aberration darstellt ergibt sich aus dieser Bedingung unter Vernachlässigung der höheren Ordnungen von Gleichung 3.4 der sogenannte *Scherzer Defokus*:

$$\Delta f = -\sqrt{\frac{4}{3}C_S \cdot \lambda} . \quad (3.6)$$

Beim Verwendung des Scherzerdefokus ergibt sich die maximale Punktauflösung zu:

$$d = 0.64 \sqrt[4]{C_S \cdot \lambda^3} . \quad (3.7)$$

Daraus ergibt sich für unkorrigierte JEOL 3010 mit einem C_S von etwa 0,7 mm ein Δf von -43 nm und eine Punktauflösung von etwa 0,17 nm.

Obwohl schon 1947 von Scherzer verschiedene Ansätze zur Korrektur der Aberrationen vorgeschlagen wurden [62], konnten die ersten Korrektoren erst fast 50 Jahre später zunächst für Rasterelektronenmikroskope [63] und TEM [5, 56] realisiert werden. Der Effekt dieser Korrektoren basiert auf zwei Hexapollinsen deren primäre nicht rotationssymmetrische Aberrationen sich gerade ausgleichen. Die Hexapole induzieren jedoch auch ein rotationssymmetrisches C_S das dem der Objektivlinse entgegengerichtet ist. Durch einen C_S -Korrektor ist also die die sphärische Aberration frei einstellbar. Zur Maximierung des Auflösungsvermögen wird daher C_S nicht auf 0 gesetzt, sondern zum Ausgleich der höheren Aberrationen genutzt. Nach C_S ist C_5 die nächste limitierende Aberration. Scherzer berechnete bereits 1970, bevor Korrektoren zur Verfügung standen, die optimalen Werte für die mittels Korrektor frei einstellbaren Parameter Δf und C_S [64] zu:

$$\Delta f = 2 \cdot \sqrt[3]{\lambda^2 \cdot C_5} \quad (3.8)$$

bzw.

$$C_S = -3,2 \cdot \sqrt[3]{\lambda^2 \cdot C_5^2} . \quad (3.9)$$

Als optimale Objektivapertur ergibt sich:

$$\omega_A = \frac{7}{4} \cdot \sqrt[6]{\frac{\lambda}{C_5}} \quad (3.10)$$

und eine Punktauflösung von

$$d = \frac{\lambda}{3} \cdot \sqrt[6]{\frac{C_5}{\lambda}} . \quad (3.11)$$

Bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einer daraus resultierenden Wellenlänge von $\lambda = 0.00251$ nm ergeben sich für einen typischen sphärischen Aberrationskoeffizienten von $C_5 \approx 5$ mm die Werte $\Delta f = 6$ nm $C_S = -1,7 \mu\text{m}$, $\omega_A = 50$ mrad und $d = 0,03$ nm.

In den letzten Jahren hielt die Korrektortechnik auch in STEM Einzug [8] und ermöglichte durch die Korrektur der Aberrationen des strahlformenden Systems beeindruckende Auflösungen. Die Auflösung eines STEM ist bei inkohärenter Abbildung (vgl. Abschnitt 2.4) ausschließlich beschränkt durch Ausdehnung des verwendeten Elektronenstrahls, oft beschrieben durch den d_{59} -Wert des Strahls. Dieser bezeichnet den Durchmesser in dem sich 59% der Intensität des Elektronenstrahls befindet.

Ohne Aberrationen ist diese Größe des Strahls lediglich durch die Beugung an der verwendeten Objektivblende festgelegt und ergibt sich nach dem Rayleigh-Kriterium für

die Beugung an einer kreisförmigen Blende zu:

$$d = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{2\sin(\alpha)} \approx 0,61 \cdot \frac{\lambda}{\alpha} . \quad (3.12)$$

Aufgrund der auftretenden Aberrationen muss jedoch erneut der Phasenschub φ (siehe Gleichung 3.4) innerhalb der Apertur berücksichtigt werden. Anders als bei der vorherigen Betrachtung für den TEM-Modus wird nun jedoch nicht für Phasenkontrast optimiert, was einem maximalen Phasenschub von $\lambda/4$ entspricht. Stattdessen wird der rotations-symmerische Anteil des Phasenschubs

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{C_1}{2} |\omega|^2 + \frac{C_3}{4} |\omega|^4 + \frac{C_5}{6} |\omega|^6 \right) \quad (3.13)$$

nach [65] für eine gegeben Objektivblende mit Größe ω minimiert. Damit ergeben sich für die einstellbaren Parameter:

$$\Delta f = 0,144 \cdot \omega_A^4 C_5 \quad (3.14)$$

und

$$C_S = -0,92 \cdot \omega_A^2 C_5 . \quad (3.15)$$

Für ein typisches C_5 von 5 mm und einer Objektivblende ω_A von 22 mrad ergeben sich $\Delta f = 0,2$ nm und $C_S = -2,2$ μm . Dadurch sind mittlerweile Strahldurchmesser deutlich unterhalb eines Angstroms erreichbar. Zudem existieren Bestrebungen die übrigbleibenden Aberrationen wie C_5 und C_C zu korrigieren. Zum Auflösen der relevanten Atomabstände des GaP/Si-Materialsystems ist ein C_S -korrigiertes Mikroskop nötig.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie im STEM

Wie im Abschnitt 2.3 beschrieben wurde, nutzt die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) aus, dass beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe charakteristische Röntgenstrahlen entstehen. Das soll in dieser Arbeit ausgenutzt werden, um eine ortsauflöste Karte der Verteilung von Ga, P und Si zu erstellen. Für die Kartierung der drei Elemente entlang der Grenzfläche eignen sich die Ga L-Linie bei 1,1 keV, die P K-Linie bei 2 KeV und die Si K-Linie bei 1,7 KeV. Diese sind energetisch weit genug voneinander separiert und ermöglichen die eindeutige Zuordnung des gemessenen Signals.

Für die EDX-Messung wurde das JEOL ARM im STEM-Modus bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV benutzt. Wie bereits in Abschnitt 3.4.6 beschrieben, ist im

STEM Modus die Erzeugung eines Elektronenstrahls mit sehr geringer Ausdehnung möglich, was die Wechselwirkung mit der Probe auf einen kleinen Bereich eingeschränkt und zu einer guten Ortsauflösung führt. So ist es beispielsweise möglich, die einzelnen Atomsorten eines GaAs-Dumbbells aufzulösen [66, 67]. Da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit jedoch auf den quantitativen HAADF-Messungen liegt, dient die EDX nur der qualitativen Bestätigung der gefundenen Ergebnisse. Daher wurde keine hochauflösende EDX-Messungen durchgeführt und auch die quantitative Auswertung nicht weiter verfolgt.

3.4.8 Strainmapping

Zusätzlich zu den Intensitäten in atomar aufgelösten TEM-Aufnahmen (sowohl HAADF als auch konventionelles HRTEM) kann auch die Position der Atome wichtige Informationen enthalten. So kann beispielsweise die Verspannung, beschrieben durch den Verspannungstensor ε_{ij} , bestimmt werden. Damit kann rekursiv die Gitterkonstante und Komposition eines Probenbereichs geschlossen werden. Zur Auswertung der Atompositionen existieren diverse kommerziell erhältliche Softwarelösungen. Die Arbeitsweise der für diese Arbeit verwendeten *Peak Pairs Analysis* (PPA) [68] soll im Folgenden kurz beschrieben werden.

Die grundlegende Funktion der Software besteht darin, die Positionen der Intensitätsmaxima einer TEM Aufnahme und somit unter geeigneten Abbildungsbedingungen die Atompositionen mit Subpixel-Genauigkeit zu bestimmen. Dies ist nicht nur wichtig für die Kartierung der Verspannung (*strainmapping*), sondern auch sehr hilfreich bei der Auswertung der Komposition (vgl. Abschnitt 4.2). Um die Maxima zu bestimmen, wird das experimentelle Bild (exemplarisch ist dazu eine HRTEM-Aufnahme einer Ga(AsP)/GaP-Grenzfläche in Abb. 3.10 (a) gezeigt) zunächst einer Filterung im Fourier-Raum unterzogen, hierbei kann es sich um einen Tiefpass- oder einen Bragg-Filter, d.h. der Auswahl bestimmter Reflexe mit einer Maske, handeln.

Im nächsten Schritt werden die Basisvektoren, die das Gitter aufspannen, definiert. Das unter Verwendung zweier $\{111\}$ -Reflexe Bragg-gefilterte Bild mit den gefunden Maxima ist in Abbildung 3.10 (b) dargestellt. Die individuellen Maxima sind durch die Basisvektoren verbunden. Nun folgt das Bestimmen der Auslenkung des jeweiligen Maximums in Bezug auf eine Referenz, die im Bereich des GaP-Substrats gewählt wurde (untere Bildhälfte in Abb. 3.10 (a)). Durch Wahl des Koordinatensystems kann nun der Verspannungstensor berechnet werden und dessen einzelne Komponenten graphisch dargestellt werden, im Beispiel wurde die $[110]$ -Durchstrahlrichtung als x , die dazu senkrechte horizontale $[\bar{1}10]$ -Richtung als y und die $[001]$ -Wachstumsrichtung als z -Achse definiert. Abbildung 3.10 (c) zeigt exemplarisch die ε_{zz} -Komponente des Verspannungstensors. Die

unterschiedlichen Gitterkonstanten der GaP und es Ga(AsP)-Kristalls sind deutlich erkennbar, zudem zeigen die auftretenden Versetzungen einen deutlichen Kontrast.

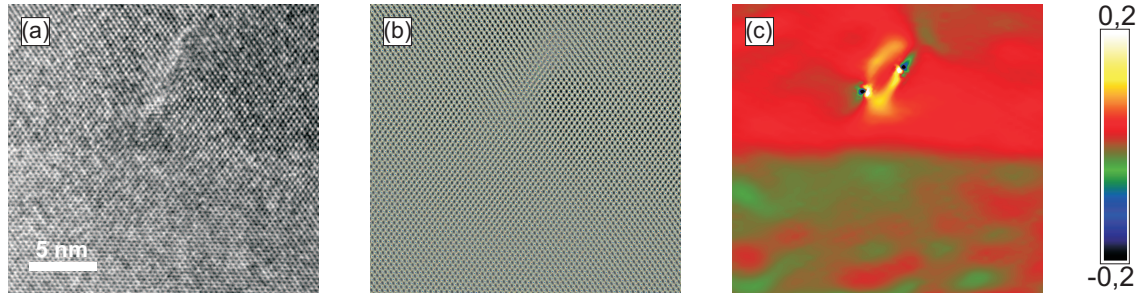


Abbildung 3.10: Veranschaulichung der Vorgehensweise bei der Bestimmung des Verspannungstensors: (a) HRTEM Aufnahme einer GaAsP/GaP-Grenzfläche in [110]-Orientierung, (b) gefundene Intensitätsmaxima nach Bragg-Filterung und (c) ϵ_{zz} -Komponente des Verspannungstensors.

Bei der quantitativen Auswertung der Verspannung muss berücksichtigt werden, dass es sich bei den untersuchten Proben nicht um Volumenkristalle handelt (vgl. Abb. 3.11 (a)) sondern in um in einer Dimension gedünnte TEM-Folien (vgl. Abb. 3.11 (b)). Dies hat zur Folge, dass die Probe relaxieren kann, das heißt die Probe kann sich in einer Dimension ausdehnen um Verspannung abzubauen [69] (vgl. Abb. 3.11 (c)). Dies muss beispielsweise beim Vergleich mit Röntgenbeugungsmessungen berücksichtigt werden, da hier in der Regel am Volumenkristall gemessen wird.

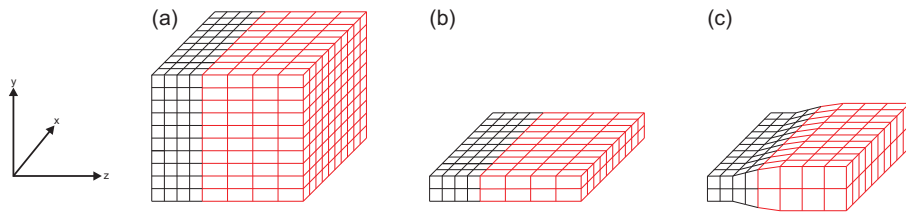


Abbildung 3.11: Veranschaulichung des Einflusses der Probendicke auf die beobachtete Verspannung: (a) Vollverspannter Volumenkristall, (b) gedünnte TEM Probenfolie und (c) Relaxation der Folie in Durchstrahlrichtung.

Die Präzision der Methode hängt von der Genauigkeit ab, mit der die Positionen der Maxima bestimmt werden können, und ist damit durch die Auflösung der verwendeten TEM-Aufnahmen limitiert. Um quantitative Aussagen zu ermöglichen, muss zudem der Relaxationsgrad der Probe bekannt sein. In dieser Arbeit soll PPA primär dazu verwendet werden, die Atompositionen zu ermitteln um die Auswertung von HAADF-Intensitäten an diesen Positionen zu ermöglichen.

KAPITEL 4

Ergebnisse

4.1 Simulation von HAADF-Intensitäten

Bevor in den Kapiteln 4.2 und 4.3 experimentelle HAADF-Bilder mit Hilfe von Simulationen quantitativ ausgewertet werden, soll zunächst über Simulation von HAADF-Intensitäten idealisierter Kristallmodelle der Einfluss einzelner Parameter, wie Komposition oder Dicke, unabhängig voneinander untersucht werden. Zudem werden in diesem Abschnitt die grundlegenden Einflüsse der Mikroskopparameter, wie die Ausdehnung des verwendeten Elektronenstrahls oder der Detektorakzeptanzwinkel, auf die Simulation näher betrachtet. Zunächst soll jedoch überprüft werden in wie weit die Näherung der absorptiven Potentiale (AP) auf die realen GaP-Proben angewandt werden kann.

4.1.1 Gültigkeit der Näherung absorptiver Potentiale

Abbildung 4.1 (a) zeigt die HAADF-Intensität in Abhängigkeit der Probendicke für GaAs (schwarz) und GaP (rot). Aufgetragen ist jeweils die über eine Einheitszelle gemittelte Intensität, die mittels FP- (durchgezogene Linie) bzw. AP-Approximation (gestrichelte Linie) berechnet wurde. Für die Simulation wurden die Mikroskopparameter eines unkorrigierten JEOL 2200FS verwendet. Dies entspricht einer Beschleunigungsspannung von 200 kV, einem Konvergenzhalbwinkel von 15,9 mrad und einem HAADF-Detektorbereich von 48 mrad bis 207 mrad. Ein Unterfokus von 50 nm wurde angenommen, da dies in etwa dem Scherzerdefokus entspricht. Bei steigender Probendicke weicht die AP-Näherung immer mehr von der FP-Berechnung ab und weist deutlich zu geringe Intensitäten auf. Dies ist auf die unterschiedliche Behandlung von Mehrfachstreuung der beiden Rechnungen zurückzuführen. In AP-Approximation, wird Mehrfachstreuung nicht berücksichtigt, d.h. Elektronen, die in größere oder kleinere Winkel als vom Detektor abgedeckt sind, gestreut werden, tragen nicht zur gemessenen Intensität bei. Die FP-Berechnung berücksichtigt hingegen, dass Elektronen, die in unpassende Winkel gestreut werden, durch Mehrfach-

streuung wieder auf den Detektor gelangen können und so zu einer höheren gemessenen Intensität führen. Der Anteil von Mehrfachstreuung nimmt mit steigender Probendicke und steigender Kernladung Z zu [70]. Dies erklärt auch, dass die Abweichung der beiden Simulationen beim GaAs größer ist als beim GaP, da GaAs eine größere durchschnittliche Kernladungszahl aufweist.

Nichtsdestotrotz ist für geringe Probendicken eine gute Übereinstimmung zu beobachten. Dies wird deutlicher bei der Betrachtung des relativen Fehlers $F = \frac{|I_{AP} - I_{FP}|}{I_{FP}}$, der in Abbildung 4.1 (b) gegen die Probendicke aufgetragen ist. Der schraffierte Bereich kennzeichnet die Region, in der die Abweichung der AP-Rechnung von der FP-Rechnung weniger als 5% beträgt. Nimmt man dies als obere Grenze des tolerierbaren Fehlers, ergibt sich für GaAs ein Dickenbereich von etwa 12 bis 28 nm und für GaP 15 bis 50 nm, innerhalb dessen die AP-Simulation verwendet werden kann. Passende Dickenbereiche sind auf konventionell präparierten TEM Proben zu finden, so dass im Folgenden die weniger zeitaufwändige AP-Simulation verwendet wird.

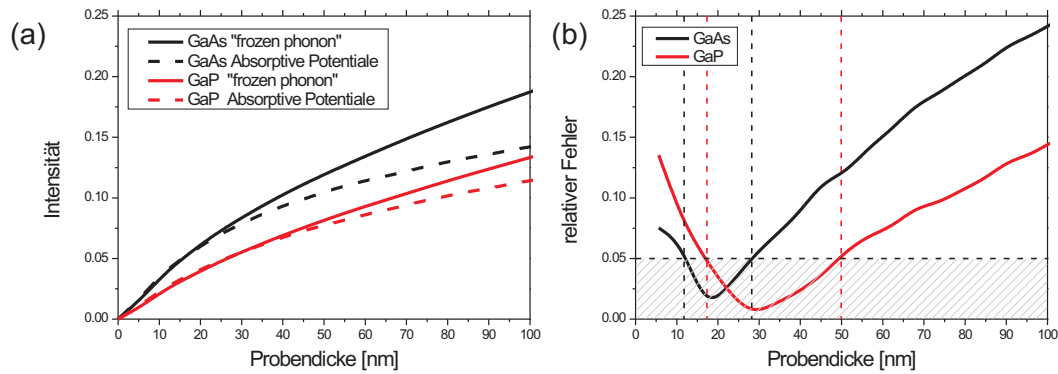


Abbildung 4.1: Vergleich von simulierter HAADF-Intensität in *frozen phonon*- (FP-) (durchgezogene Linie) und absorptiver Potential- (AP)-Approximation (gestrichelte Linie) (a). Relativer Fehler bei Verwendung von AP statt FP (b).

Für die weiteren Untersuchungen ist die Auswertung der absoluten Intensität nicht zwingend nötig bzw. teils nicht möglich, da die Intensität des einfallenden Strahles nicht bekannt ist. In dieser Arbeit werden jedoch vorwiegend hochaufgelöste HAADF-Messungen betrachtet, so dass die jeweiligen Intensitäten von Ga, P und Si separat bestimmbar sind und insbesondere die Intensitätsverhältnisse berechnet werden können. Werden statt der absoluten Intensität Intensitätsverhältnisse betrachtet, ist die AP-Näherung für einen noch größeren Bereich der Probendicke als zuvor erwähnt anwendbar, wie im Folgenden gezeigt wird.

In Abbildung 4.2 (a) ist exemplarisch das Verhältnis der P-Peak-Intensität zur Ga-Peak-Intensität in einem $\langle 001 \rangle$ -orientiertem GaP-Kristall aufgetragen, wobei wieder FP-

durchgezogen und AP-Simulation gestrichelt dargestellt ist. Wie in Abbildung 4.2 (b) zu erkennen ist, ist der relative Fehler, den man bei der Verwendung von AP gegenüber FP macht, für eine Probendicke bis hin zu 200 nm stets kleiner als 5,5%. Dies ist eine Dicke bei der ohnehin keine hochaufgelösten HAADF-Messungen durchgeführt werden können. Für die Auswertung von Intensitätsverhältnissen ist es also gerechtfertigt, die AP-Näherung zu verwenden.

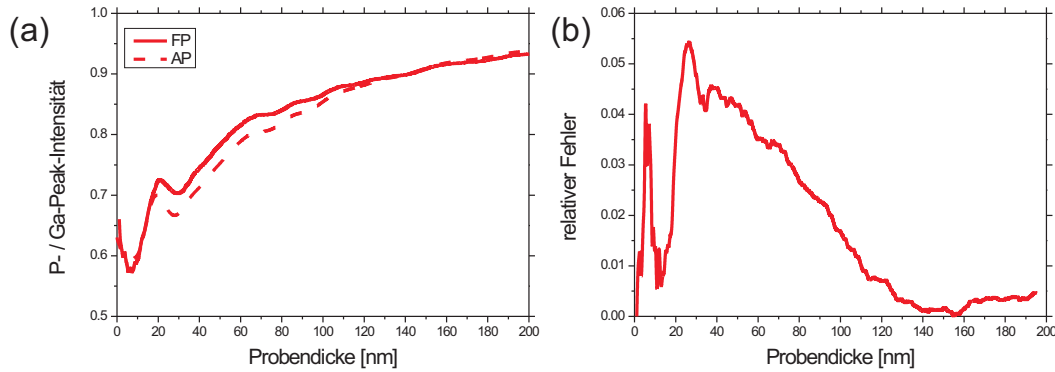


Abbildung 4.2: Intensitätsverhältnis von P und Ga in FP- (durchgezogene Linie) und AP-Approximation (gestrichelte Linie) (a). Relativer Fehler bei Verwendung von AP statt FP (b).

4.1.2 Einfluss von Probendicke und Komposition

Nun sollen die gewonnenen Informationen dazu genutzt werden, Rückschlüsse auf Probenparameter zu ziehen. Daher wird die HAADF-Intensität in Abhängigkeit der Probendicke und Komposition bestimmt. In Abbildung 4.3 ist eine simulierte Probendicke-Kompositions-Matrix für eine $\langle 001 \rangle$ -orientierte Probe dargestellt, der Abstand zweier benachbarter Atomsäulen beträgt hier etwa 0,19 nm. Da mit diesem Modell die Durchmischung von Ga und P in einer APD in Aufsichts-Orientierung beschrieben werden soll, ist der Anteil von Ga in der jeweiligen P-Säule auf der x-Achse aufgetragen, wobei auf der y-Achse die Probendicke aufgetragen ist. Die Verteilung der verschiedenen Atomsorten in einer durchmischten Säule ist statistisch. Zum besseren Verständnis ist das verwendete Kristallmodell am oberen Rand der Abbildung dargestellt und die Position, an der die Liniensprofile für die verschiedenen Dicken entnommen wurden, durch einen roten Pfeil markiert. Die HAADF-Intensität ist farbkodiert dargestellt. Für die Simulation wurde exemplarisch ein C_S -korrigiertes Mikroskop mit einem Konvergenzhalfwinkel von 16 mrad und einem Detektorbereich von 48 mrad bis 207 mrad angenommen. Die Intensitätsunterschiede für unterschiedliche Kompositionen sind deutlich erkennbar. Zudem ist mit steigender Dicke ein Anstieg der Intensität zwischen den Säulen zu beobachten. In Abbil-

dung 4.4 ist die analoge Auftragung für ein $\langle 110 \rangle$ -orientiertes Modell gezeigt, d.h. für einen Atomsäulenabstand von etwa 0,14 nm. Hier interessiert jedoch nicht die Durchmischung von P und Ga sondern von Si mit diesen beiden Spezies, da dieses Modell zur Auswertung der GaP/Si Grenzfläche benutzt werden soll. Daher ist auf der x-Achse der Anteil von Si in der jeweiligen Säule aufgetragen. Die Verteilung der verschiedenen Atomsorten in einer durchmischten Säule ist erneut statistisch. Das zur Simulation verwendete Kristallmodell ist wiederum am oberen Rand der Abbildung dargestellt.

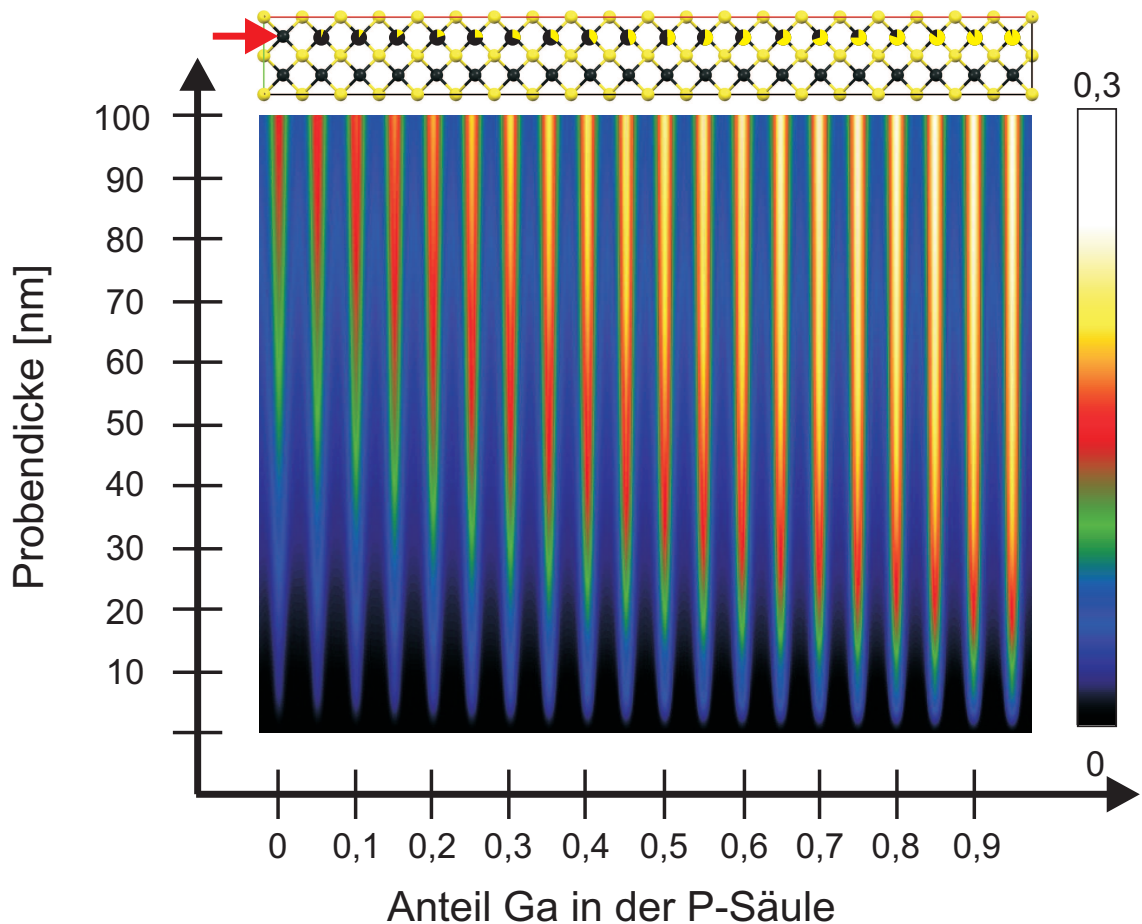


Abbildung 4.3: TEM-Probendickenabhängige Simulation der HAADF-Intensitäten von Atomsäulen verschiedener Komposition: Auf der x-Achse variiert die Komposition ausgehend von reinem P hin zu reinem Ga, wohingegen auf der y-Achse die Probendicke aufgetragen ist. Die simulierte HAADF-Intensität ist farbkodiert dargestellt, so dass hohe Intensität durch gelb und niedrige Intensität durch schwarz repräsentiert wird. Die verwendeten Simulationsparameter sind im Text zu finden. Das verwendete Kristallmodell ist am oberen Rand dargestellt und die Position, an der die Linienprofile für die verschiedenen Dicken entnommen wurde, durch einen roten Pfeil markiert. (Si Atome sind in rot, Ga und P Atome in gelb bzw. schwarz dargestellt.)

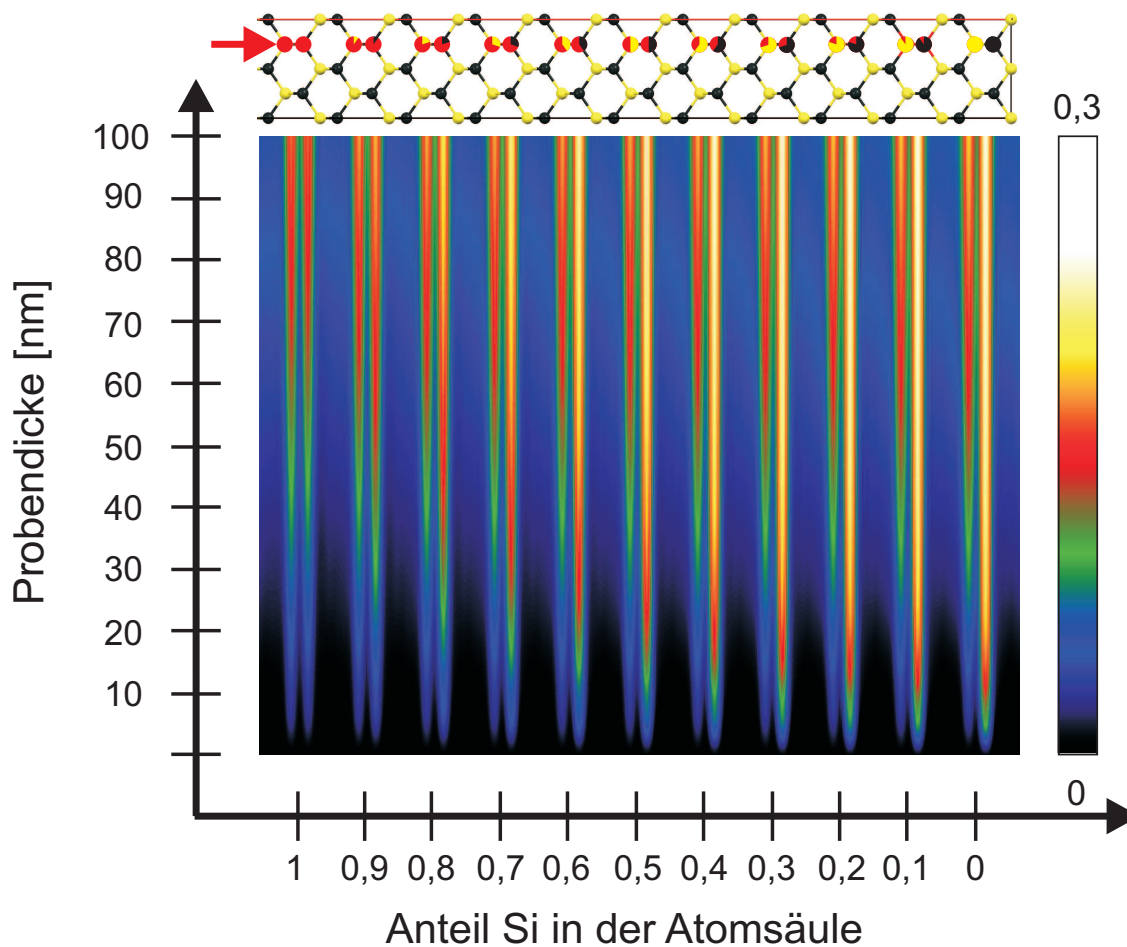


Abbildung 4.4: TEM-Probendickenabhängige Simulation der HAADF-Intensitäten von Dumbbells verschiedener Komposition: Auf der x-Achse variiert die Komposition ausgehend von reinem Si hin zu reinem GaP, wohingegen auf der y-Achse die Probendicke aufgetragen ist. Die simulierte HAADF-Intensität ist farbkodiert dargestellt, so dass hohe Intensität durch gelb und niedrige Intensität durch schwarz repräsentiert wird. Die zugehörigen Simulationsparameter sind im Text zu finden. Das verwendete Kristallmodell ist am oberen Rand dargestellt und die Position, an der die Linienprofile für die verschiedenen Dicken entnommen wurde, durch einen roten Pfeil markiert. (Si Atome sind in rot, Ga und P Atome in gelb bzw. schwarz dargestellt.)

Für eine quantitative Auswertung wird zunächst die Dickenabhängigkeit der HAADF-Intensität der jeweiligen Atomsorte bestimmt. Diese Abhängigkeiten entsprechen vertikalen Intensitätsprofilen an den Atompositionen in den Abbildungen 4.3 bzw. 4.4. Die so gewonnenen Profile für die unterschiedlichen Elemente sind in Abb. 4.5 (a) dargestellt. Bei Betrachtung der Intensitäten für die Simulation in $\langle 110 \rangle$ -Orientierung (durchgezogene Linie) fällt auf, dass die Intensität der Galliumsäule, entsprechend der Theorie, mit der Dicke steigt und in eine Sättigung übergeht. Die Intensität auf der Phosphorsäule hat qualitativ den selben Verlauf, zeigt jedoch, wie aufgrund der geringeren Kernladungszahl

zu erwarten, eine niedrigere Intensität und erreicht die Sättigung erst bei deutlich höheren Probendicken, so dass die Kurve bis hin zu den berechneten 100 nm im Wesentlichen einer Geraden folgt. Das Verhalten der Si-Intensität ist mit der des P vergleichbar. Im Vergleich zur Simulation für die $\langle 001 \rangle$ -Orientierung (gestrichelte Linien) sind die Intensitäten in der $\langle 110 \rangle$ -Orientierung höher und gehen schon bei geringeren Probendicken in die Sättigung über. Dies liegt daran, dass der Elektronenstrahl in $\langle 110 \rangle$ -Orientierung um einen Faktor $\sqrt{2}$ mehr Atome pro Probendicke passiert. Betrachtet man jedoch die Intensitäten gegen die Anzahl der passierten Atome (aufgetragen in Abb. 4.5 (b)) ist immer noch eine Diskrepanz erkennbar. Dies ist vor allem durch den geringeren Abstand der Atomsäulen von 0,14 im Vergleich zu 0,19 nm in dieser Richtung begründet, aufgrund dessen die Intensität einer Säule stärker von der benachbarten beeinflusst wird. In Abb. 4.5 (c) sind die simulierten Intensitäten auf die Ga-Intensität normiert dargestellt. Diese Intensitätsverhältnisse stellen ab einer Probendicke von etwa 10 nm eine monoton steigende Funktion dar. Daher ist es möglich, aus einem gemessenem Intensitätsverhältnis eindeutig die Probendicke zu bestimmen. Bei $\langle 110 \rangle$ -orientierten Querschnittsaufnahmen der Grenzfläche, in denen reines GaP und reines Si auftreten, kann sowohl das P:Ga-Verhältnis als auch das Si:Ga-Verhältnis ausgewertet werden. Die Dickenabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses verdeutlicht, dass die Annahme der Z^2 -Abhängigkeit der Streuung (vgl. Rutherfordstreuung in Abschnitt 2.3.2) nur für sehr geringe Probendicken gültig ist. Ausgehend von dieser Abhängigkeit ist für die Verhältnisse zu erwarten, dass:

$$\frac{I_P}{I_{Ga}} = \frac{Z_P^2}{Z_{Ga}^2} = \frac{15^2}{31^2} \approx 0,23 \quad (4.1)$$

bzw.

$$\frac{I_{Si}}{I_{Ga}} = \frac{Z_{Si}^2}{Z_{Ga}^2} = \frac{14^2}{31^2} \approx 0,20 \quad (4.2)$$

ist. Im Allgemeinen ist der Exponent e abhängig von der Probendicke d , so dass $I \propto Z^{e(d)}$ gilt.

Die Möglichkeit der Bestimmung der Probendicke allein aus den Intensitätsverhältnissen ist ein großer Vorteil, da damit die absolute Intensität keine Rolle für die Auswertung spielt, d.h. die Intensität des einfallenden Strahles muss nicht bekannt sein.

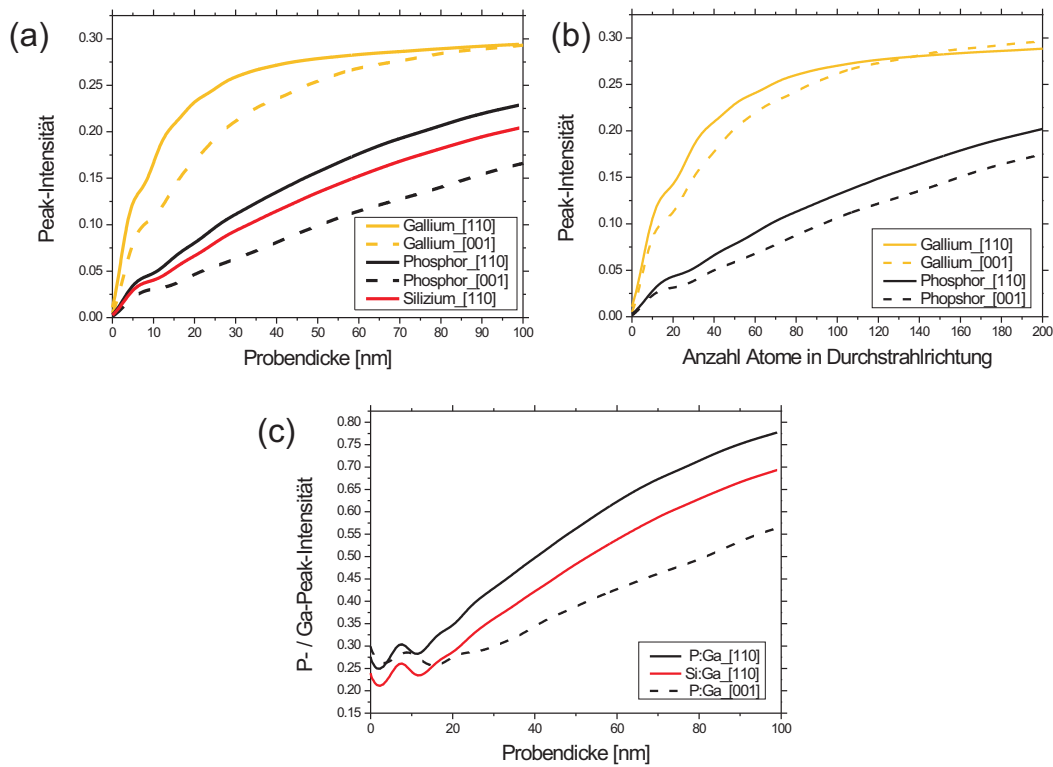


Abbildung 4.5: Abhängigkeit der HAADF-Intensitäten von der TEM-Probendicke (a), der Anzahl der passierten Atome (b) und dickenabhängige Intensitätsverhältnisse (c).

Da es also möglich ist, aus den Intensitäten des reinen Ga,P und Si die Probendicke zu bestimmen, kann nun der Einfluss der Komposition auf die Intensität untersucht werden. Hierzu sind horizontale Intensitätsprofile in den Dicke-Kompositions-Matrizen (Abb. 4.3 und 4.4) nötig. In Abb. 4.6 ist für die $\langle 001 \rangle$ -Orientierung die Abhängigkeit der Intensität vom atomaren Anteil P auf einer Ga-Säule für verschiedene Dicken aufgetragen, die Intensität wurde auf die einer reinen Ga-Säule normiert. Bei geringer Probendicke ist die Intensität I eine lineare Funktion der Komposition, d.h. $I(c) = (1 - c) \cdot I_{Ga} + c \cdot I_P$, wobei c die P Konzentration und I_{Ga} und I_P die Intensität von reinem Ga bzw. P darstellt. Das heißt, die gesamte Intensität ist einfach die Summe der einzelnen Intensitäten, wie bei einer vollkommen inkohärenten Streuung. Bei steigender Probendicke nähert sich der Verlauf dem einer Parabel an, d.h. kohärente Effekte spielen eine Rolle. Das macht die quantitative Auswertung der Komposition für höhere Dicken schwierig, da große Änderungen in der Komposition nur kleine Änderungen des Intensitätsverhältnisses bewirken.

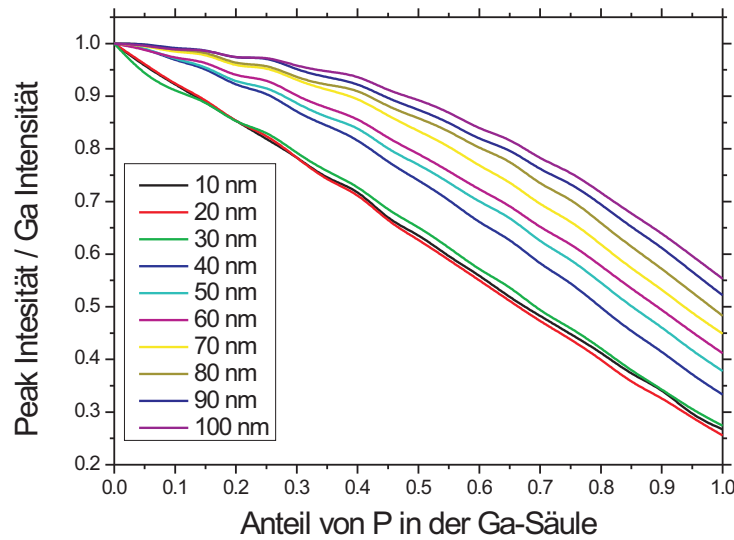


Abbildung 4.6: Simulierte HAADF-Intensität in Abhängigkeit des P-Gehalts in einer Ga-Säule für verschiedene TEM-Probendicken. Die Durchstrahlrichtung ist $\langle 001 \rangle$.

Ein analoges Verhalten ist auch in der $\langle 110 \rangle$ -Orientierung zu beobachten (Abb. 4.7 (a)). Erneut ist die Intensität einer gemischten Säule für sehr dünne Proben die Linearkombination der einzelnen Intensitäten. Bei einer Dicke von lediglich 20 nm weicht die bestimmte Kurve jedoch schon deutlich von einer Geraden ab, so dass bei steigender Dicke immer größere Anteile von Si nötig sind, um die Intensität signifikant zu ändern.

In Abb. 4.7 (b) ist die Intensität von P in Abhängigkeit des Anteils von Si aufgetragen (wiederum normiert auf die Ga-Intensität). Es ist erkennbar, dass die Kompositionsauswertung für die Durchmischung von P und Si aufgrund ihrer ähnlichen Intensität sehr fehleranfällig ist. Ab einer Dicke von etwa 60 nm stellt die Intensität keine monotone Funktion der Komposition mehr dar, daher ist die Komposition für diese Dicken nicht mehr eindeutig aus dem Intensitätsverhältnis bestimmbar.

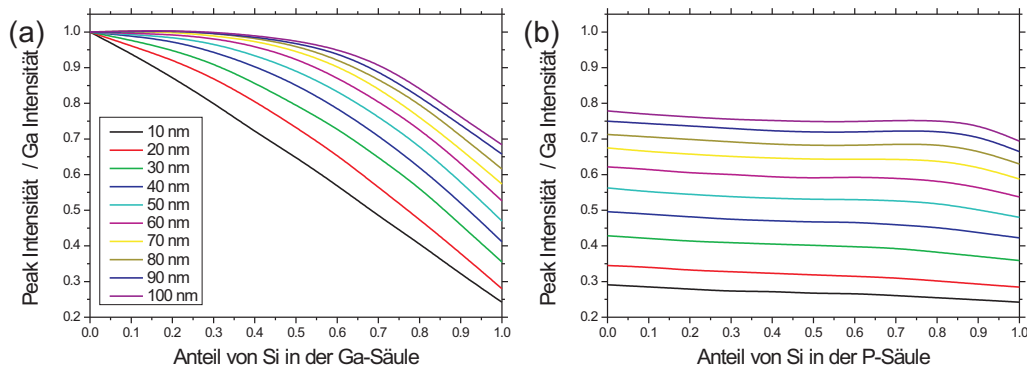


Abbildung 4.7: Simulierte HAADF-Intensität in Abhängigkeit des Si-Gehalts in der Ga-Säule (a) und der P-Säule (b) für verschiedenen TEM-Probendicken. Die Durchstrahlrichtung ist in $\langle 110 \rangle$

In diesem Abschnitt wurde unter der Annahme fester Mikroskopparameter die Möglichkeit gezeigt, aus Intensitätsverhältnissen in HAADF-Aufnahmen die Probendicke und Komposition zu bestimmen. Im folgenden Abschnitt 4.1.3 soll der Einfluss wichtiger Mikroskopparameter auf die getroffenen Aussagen untersucht werden.

4.1.3 Einfluss der Mikroskopparameter auf die HAADF-Intensität

Die wichtigsten Parameter, die die gemessene Intensität beeinflussen können, sind zum einen die Größe des verwendeten Elektronenstrahls, der bestimmt ist durch den Konvergenzwinkel, die Aberrationen des Mikroskops und die endliche Ausdehnung des Filaments, und zum anderen der Winkelbereich, der vom ringförmigen Detektor abgedeckt wird. Dieser wird über die verwendete Kameralänge eingestellt.

Um zunächst den Einfluss des Strahldurchmessers auf die Intensitätsverhältnisse zu untersuchen, wurde in den Simulationen exemplarisch der Konvergenzhalbwinkel geändert, wobei sämtliche Aberrationen vernachlässigt wurden. Somit sollte die Größe des Strahls und damit die Auflösung allein durch das Rayleighkriterium (Gleichung 3.12) für die Beugung an einer kreisförmigen Blende begrenzt sein. In einem realen Mikroskop geben aber die vorhandenen Aberrationen die zu verwendende Blende und somit den Konvergenzwinkel vor, vgl. Abschnitt 3.4.7. Die Profile der verschiedenen zur Simulation verwendeten Elektronenstrahlen sind in Abbildung 4.8 (a) dargestellt. Als Referenz sind jeweils die Strahlprofile eines unkorrigierten und korrigierten JEOL 2200FS aufgetragen, deren d_{59} -Werte von 0,14 nm bzw. 0,054 nm sind exemplarisch als gestrichelte Linien dargestellt. In der logarithmischen Auftragung der simulierten Strahlprofile für das korrigierte bzw. unkorrigierte Mikroskop (b) sind neben den Hauptmaxima zusätzliche Nebenmaxima zu erkennen, die durch die Beugung an der kreisförmigen Blende entstehen. Das erste Ne-

benmaximum des unkorrigierten Elektronenstrahls (markiert durch schwarzen Pfeil) ist mit 6,6% der Intensität des Hauptmaximums deutlich ausgeprägter als das des korrigierten Elektronenstrahls, bei dem das erste Nebenmaximum (markiert durch roten Pfeil) nur 2,1% der Intensität des Hauptmaximums aufweist. Die zu den verschiedenen Strahlen gehörigen Kontrasttransferfunktionen sind in Abbildung 4.8 (c) zu finden.

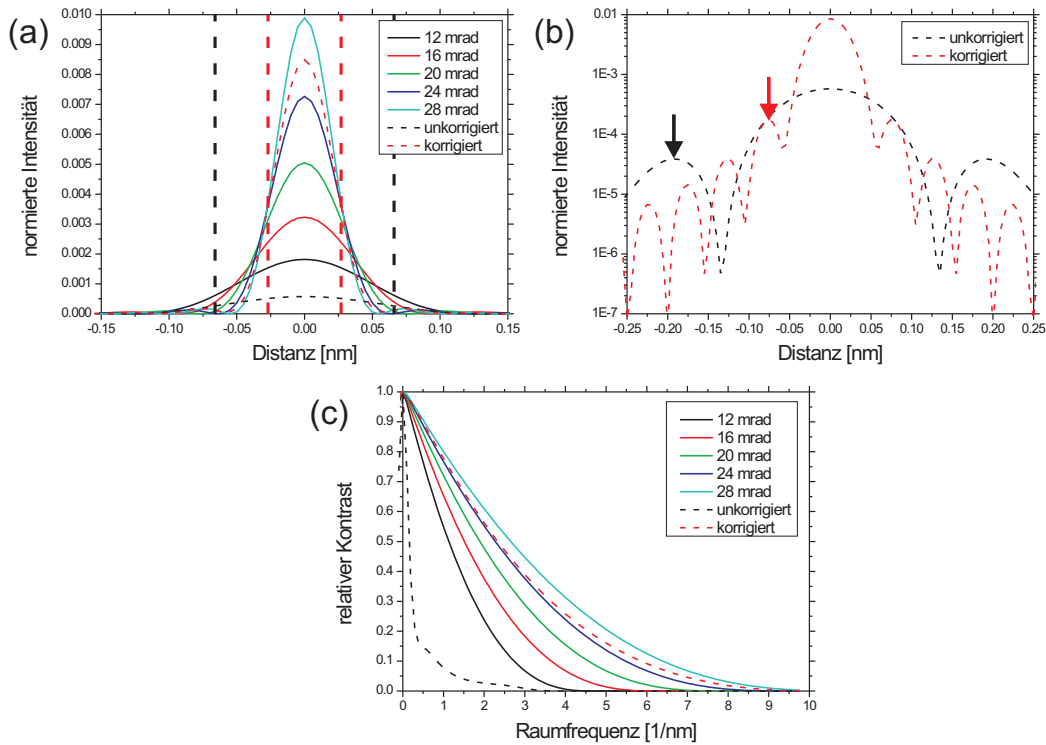


Abbildung 4.8: Simulierte Strahlprofile auf linearer (a) und logarithmischer Skala (b) sowie zugehörige Kontrasttransferfunktionen (c).

Wie in Abbildung 4.9 (a) anhand der auf Ga normierten Intensitätsprofile senkrecht zur Grenzfläche erkennbar ist, steigt die Auflösung erwartungsgemäß mit steigendem Konvergenzwinkel. Zum Vergleich sind wiederum die Simulationen für ein unkorrigiertes, sowie ein korrigiertes JEOL 2200FS eingefügt, exemplarisch wurde eine Probendicke von 30 nm gewählt. Der Einfluss der Auflösung auf das P:Ga- bzw. Si:Ga-Verhältnis ist gut sichtbar. Bei geringerer Auflösung ist vor allem die P-Intensität stark beeinflusst, da durch die Ausdehnung der Atomsäulen Intensität benachbarter Ga-Säulen auf die P-Säulen gelangt. Aber auch die Si-Intensität steigt bei reduzierter Auflösung in Relation zur Ga-Intensität. Für eine quantitative Auswertung der Intensitätsverhältnisse muss also die reale Größe des verwendeten Strahls bekannt sein. Zudem sind bei kleinem Konvergenzwinkel, also großen Strahldurchmessern, zusätzliche Intensitätsmaxima zwischen den Atomsäulen

erkennbar (markiert durch roten Pfeil). Diese Artefakte können entstehen, wenn der verwendete Elektronenstrahl ein ausgeprägtes Nebenmaximum aufweist (vgl. Strahlprofile in Abb. 4.8 (c))[71].

Bei der genauen Betrachtung der Atomsäulen, in Abbildung 4.9 (b) exemplarisch an einem Si-Dumbbell demonstriert, ist deutlich erkennbar, dass die Breite der Atomsäulen in einer HAADF-Aufnahme von der Ausdehnung des verwendeten Strahls abhängt. Die Ausdehnung der Säulen ändert sich für einen gegebenen Strahldurchmesser auch bei steigender Probendicke nicht signifikant. Dies ist am Beispiel eines Strahls mit 28 mrad Konvergenzhalfwinkel (dies entspricht nach Gleichung 3.12 bei 200 kV Beschleunigungsspannung einer Auflösung von etwa 55 pm) in Abbildung 4.9 (c) im auf Ga normierten Intensitätsprofilen gezeigt, bzw. in der Vergrößerung eines Si-Dumbbells in (d). Es ist also möglich, aus der Ausdehnung der Atomsäulen in einem experimentellen HAADF-Bild auf die Größe des verwendeten Strahls zu schließen, und diese bei der Auswertung der Intensitätsverhältnisse zu berücksichtigen.

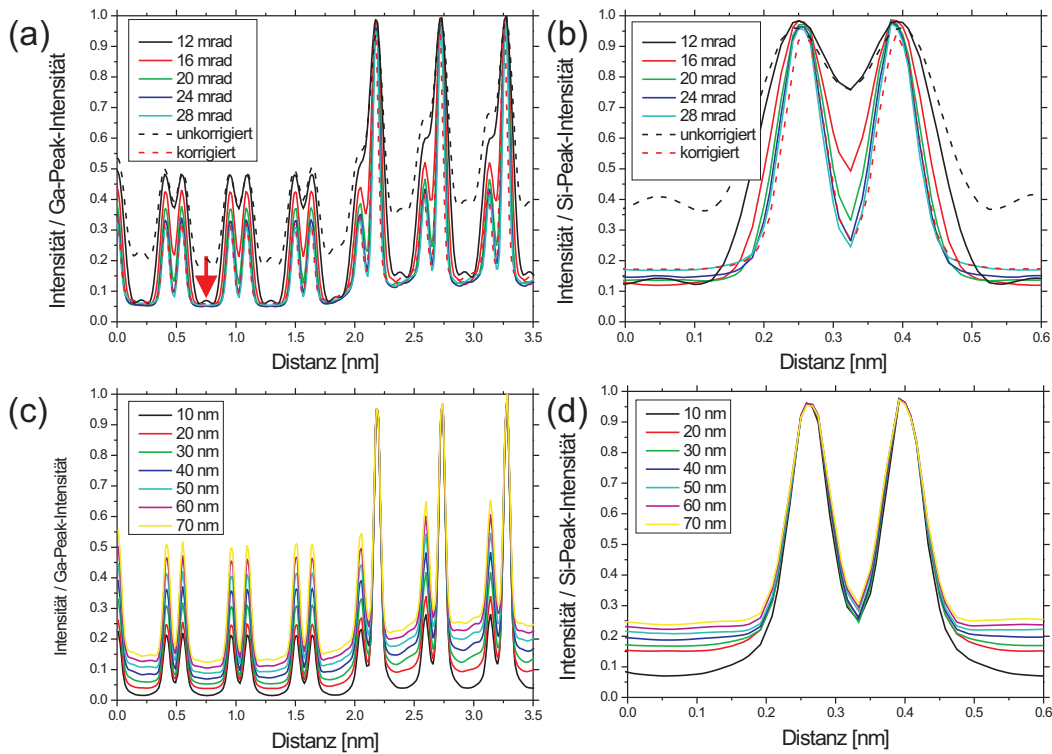


Abbildung 4.9: Simulierte Intensitätsprofile senkrecht zur Grenzfläche für verschiedenen Konvergenzhalfwinkel des einfallenden Strahls bei einer TEM-Probendicke von 30 nm (normiert auf Ga-Intensität) (a), Vergrößerung eines Si-Dumbbells (normiert auf Si) (b). Intensitätsprofile für verschiedene Dicken bei fester Strahlgröße (c) und erneut Vergrößerung eines Si-Dumbbells (d).

Ein weiterer wichtiger Parameter, der die gemessene HAADF-Intensität bestimmt, ist der Detektor und insbesondere dessen Akzeptanzwinkel. Zunächst soll die Änderung des Detektorinnenradius bei festem Außenradius untersucht werden. Dies entspricht beim JEOL 2200FS der Änderung der STEM-Kameralänge, da der Außenwinkel des Detektors stets durch den Akzeptanzwinkel der Objektivlinse auf 207 mrad begrenzt wird. Eine Vergrößerung der Detektorfläche durch das Herabsetzen des Innenwinkels führt wie in Abb. 4.10 erkennbar zu einer Erhöhung der HAADF-Intensität, was sich positiv auf das Signal:Rausch-Verhältnis auswirkt. Ist der gewählte innere Streuwinkel jedoch zu klein trägt kohärente Streuung signifikant zur gemessenen Intensität bei. Daher können dynamische Effekte bis hin zu einer Kontrastumkehr auftreten. Als Faustregel gilt, dass der Innenwinkel des Detektors etwa dem Dreifachen des Konvergenzhalbwinkels des Strahls entsprechen muss, damit die zur inkohärenten Streuung nötigen Näherungen gültig sind (vgl. Abschnitt 2.4) [72, 73]. Doch auch mit kleineren Detektorinnenwinkeln können wertvolle Informationen gewonnen werden. Je nach Winkelbereich des Detektors spricht man dabei von *medium-angle annular dark field* (MAADF) oder *annular bright field*- (ABF-)Messungen. Die ABF-Methode gewinnt zunehmend an Bedeutung bei der Detektion leichter Elemente [74, 75]. In dieser Arbeit werden niedrige Detektorinnenwinkel verwendet, um APDs in GaP/Si-Heterostrukturen abzubilden (siehe Abschnitt 4.3).

Um kohärente Effekte auszuschließen, sollte also der Innenradius möglichst groß gewählt werden. Wird die Detektorfläche jedoch zu klein gewählt, ist die gemessene Intensität zu gering, was ein schlechtes Signal:Rausch-Verhältnis zur Folge hat. Bei einem Innenwinkel von 150 mrad beträgt die P-Peak-Intensität bei einer Probendicke von 100 nm gerade einmal 2% der Intensität des einfallenden Strahles. Um die P-Intensität deutlich vom Hintergrund unterscheiden zu können muss also der einfallende Strahl eine möglichst hohe Intensität haben. Dies macht die Verwendung einer starken Elektronenquelle (bspw. einer Feldemissionskathode) obligatorisch, da die mittels thermischer Anregung erzeugte Intensität einer LaB₆-Kathode nicht ausreicht. Eine beliebige Steigerung der Intensität ist jedoch nicht möglich, da bei zu hoher Intensität die Probe Schaden nehmen kann. Daher muss ein Kompromiss zwischen der Minimierung von kohärenten Effekten und der Optimierung des Signal:Rausch-Verhältnisses gefunden werden. Dafür wurde beim JEOL 2200FS Mikroskop eine Kameralänge von 60 cm gewählt, was einem Detektorbereich von 48 mrad bis 207 mrad entspricht.

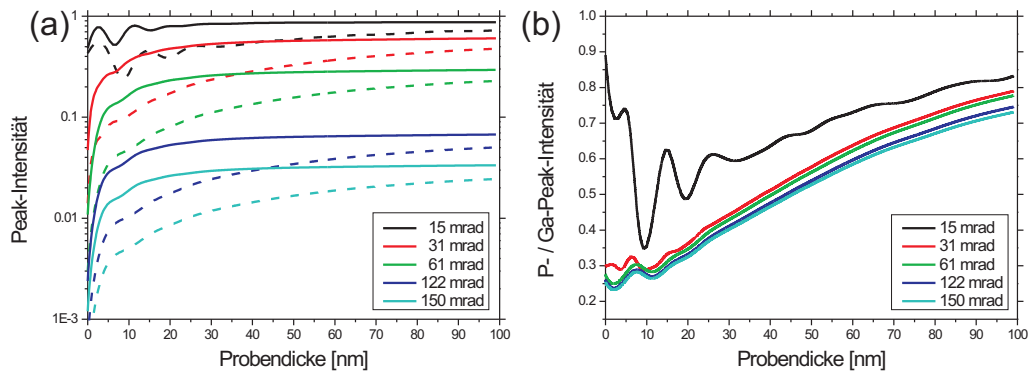


Abbildung 4.10: Simulierte HAADF-Intensität in Relation zum einfallenden Strahl gegen die Probendicke für verschiedene Detektorinnenwinkel (a) und zugehöriges Verhältnis von P zu Ga (b).

Nun soll untersucht werden, welchen Einfluss der verwendete Außenwinkel des Detektors hat. Dieser ist beim JEOL 2200FS aufgrund des Akzeptanzwinkels der Objektivlinse auf 207 mrad beschränkt, es soll daher untersucht werden, ob diese Einschränkung einen negativen Einfluss auf die Auswertung der HAADF-Intensitäten hat. In Abb. 4.11 (a) ist die dickenabhängige HAADF-Intensität von Ga und P für verschiedenen Detektorausßenwinkel bei einem festem Innenwinkel von 122 mrad aufgetragen. Erwartungsgemäß steigt die Intensität durch die Erhöhung der Detektorfläche, geht jedoch in eine Sättigung über, so dass sich die Intensitäten für 250 bzw. 300 mrad nicht signifikant voneinander unterscheiden. Das liegt daran, dass die Menge der Elektronen, die in hohe Winkel gestreut werden, sehr stark abfällt und in diesem hohen Winkelbereich nahezu Null ist. In den zugehörigen Intensitätsverhältnissen (Abb. 4.11 (b)) zeigt sich keinerlei Einfluss des Detektorausßenwinkels, die Kurven für alle simulierten Winkel liegen übereinander. Auch bei signifikanter Verkleinerung des Außenwinkels zeigt sich kein Einfluss auf das Intensitätsverhältnis. Um maximale Intensität zu erzielen, ist also ein möglichst großer Detektor von Vorteil, Außenwinkel über 250 mrad bringen aber für die Untersuchung von GaP¹ keinen Vorteil und können daher auch in den Simulationen vernachlässigt werden. Für die Auswertung von Intensitätsverhältnissen ist die Größe des Außenwinkels irrelevant.

¹ Untersuchungen von Materialien mit höherer Kernladungszahl können von einem größeren Detektor profitieren

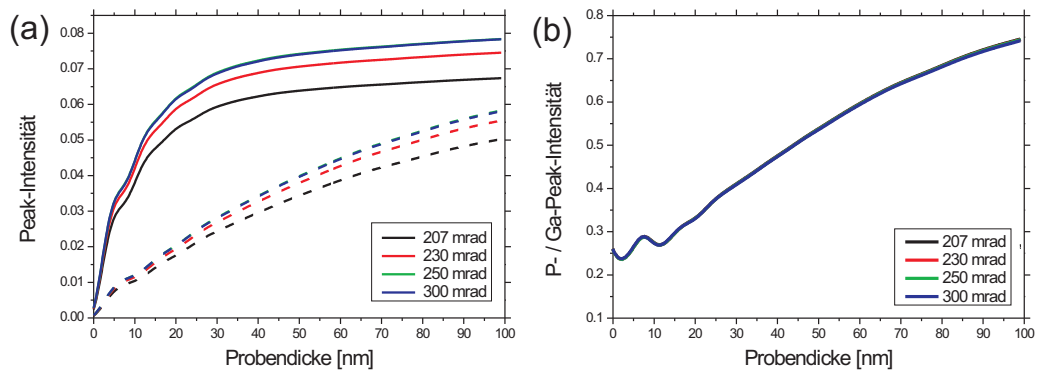


Abbildung 4.11: HAADF-Intensität in Relation zum einfallenden Strahl gegen die Probendicke für verschiedene Detektorinnenwinkel (a). Verhältnis von P zu Ga (b).

Ein weiterer Punkt, der beachtet werden muss, ist die Sensitivität des Detektors. Bisher sind alle gezeigten Berechnungen stets davon ausgegangen, dass der Detektor für alle abgedeckten Streuwinkel gleich sensitiv ist. Ist dies nicht der Fall, muss das durch eine Funktion berücksichtigt werden [76, 77]. Um die Sensitivität des Detektors zu bestimmen, kann der einfallende Elektronenstrahl über den Detektor gerastert werden. Unter der Annahme, dass der Elektronenstrahl während des Rasterns seine Intensität nicht signifikant ändert, kann aus der gemessenen Intensität die Sensitivität des Detektor bestimmt werden. Die durch den Detektorscan bestimmte Intensität des einfallenden Strahls, ermöglicht zudem den quantitativen Vergleich der gemessenen Intensität mit der berechneten.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Verwendung eines C_s -korrigierten Mikroskops durch die erreichbaren kleinen Strahldurchmesser eine quantitative Auswertung von Probendicke und Komposition vereinfacht. Zudem ist es erforderlich, die Mikroskopparameter wie Strahlkonvergenz und Detektorbereich genau zu kennen, wobei der äußere Winkel des Detektor nur eine untergeordnete Rolle spielt. Da der Einfluss der verschiedenen Parameter unabhängig voneinander bekannt ist, können die vorgestellten Methoden nun zur Auswertung realer HAADF-Bilder eingesetzt werden.

Die Parameter der verwendeten Mikroskope sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Mikroskop	Spannung	Konvergenzwinkel	Strahldurchmesser*	Kameralänge	Detektor- innenwinkel
Fei Titan 80-300	300 kV	23 mrad	0,13 nm	102 mm	68 mrad
JEOL 2200FS (korrigiert)	200 kV	26,5 mrad	0,12 nm	600 mm	80 mrad
JEOL 2200FS (unkorr.)	200 kV	16 mrad	0,19 nm	600 mm	47 mrad
JEOL ARM	200 kV	22 mrad	0,08 nm	80 mm	59 mrad

Tabelle 4.1: Eckdaten der verwendeten Mikroskope. * Der Strahldurchmesser ist angegeben über die volle Breite bei 1/e der Intensität. Diese wurde bestimmt über die Ausdehnung der Atomsäulen in den experimentellen Aufnahmen.

4.2 Untersuchung der GaP/Si-Grenzfläche

Nun sollen die in Kapitel 3 vorgestellten Methoden auf die GaP/Si-Grenzfläche angewendet werden. Dieser Abschnitt stellt zunächst die Ergebnisse, die aus den einzelnen Messungen gewonnen werden können, dar, bevor aus der Kombination aller Erkenntnisse in Abschnitt 4.2.5 Rückschlüsse auf die reale Struktur der Grenzfläche gezogen werden. In Abschnitt 4.2.6 wird durch Korrelation von HAADF-Aufnahmen mit MOVPE-Wachstumsbedingungen gezeigt, dass die Struktur der Grenzfläche gezielt verändert werden kann. Der Einstieg in diesen Abschnitt erfolgt über komplementäre Methoden um die Grenzfläche auf verschiedenen Größenskalen zu adressieren. Den Anfang bildet die Rasterkraftmikroskopie an selektiv freigeätzten GaP/Si-Grenzflächen. Eine Übersicht der untersuchten Proben ist in der folgenden Tabelle dargestellt.

Probennummer	Fehlorientierung des Si-Substrats	Polarität in $[\bar{1}10]$ -Richtung*	Änderung im Vergleich zur optimalen Nukleation
# 15578	exakt	P-polar	-
# 16009	exakt	P-polar	-
# 15811	2° in $[110]$	Ga-polar	-
# 16517	2° in $[110]$	Ga-polar	Überwachsen bei 450°C, FME-Modus
# 15844	exakt	P-polar	Überwachsen bei 450°C, FME-Modus
# 16319	exakt	P-polar	ein Puls TBP bei 675°C
# 16447	exakt	keine Hauptphase definierbar	Überwachsen bei 450°C, FME-Modus
# 16518	exakt	Ga-polar	Überwachsen bei 450°C, FME-Modus
# 50192	2° in $[110]$	Ga-polar	-, anschließend Überwachsen mit Si

Tabelle 4.2: Übersicht der untersuchten Proben. *Die Polarität wurde mittels CBED bestimmt (siehe Abschnitt 3.4.4).

4.2.1 Rasterkraftmikroskopie an der Grenzfläche

Als Referenz soll zunächst der Si-Puffer vor dem Überwachsen mit GaP betrachtet werden. Dazu ist in Abbildung 4.12 (a) eine AFM-Aufnahme eines separat gewachsenen Puffers auf exaktem Substrat dargestellt. Die Stufen, deren Kanten entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung verlaufen, sind deutlich erkennbar, ihre Höhe beträgt $0,297 \pm 0,028$ nm. Dies korrespondiert sehr gut mit der erwarteten Höhe einer doppelten Stufe in Si von $a/2=0,272$ nm, aufgrund des begrenzten lateralen Auflösungsvermögens des AFMs kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um zwei dicht aufeinander folgende Einzelstufen handelt. Zusätzlich zu diesen vermutlichen Doppelstufen sind auch vorgelagerte, monoatomare Inseln erkennbar. Diese weisen eine dreieckige Form auf (exemplarisch mit gestrichelter weißer Linie markiert). Um die Kanten im Bild hervorzuheben ist in Abbildung 4.12 (b) zusätzlich die Ableitung des Höhenprofils dargestellt. Eine genauere Beschreibung der Si-Morphologie ist in [45, 46] zu finden.

Abbildung 4.12 (c) und (d) zeigen die entsprechenden AFM-Aufnahmen der inneren GaP/Si-Grenzfläche, bei der das GaP mittels Ätzen entfernt wurde. Die zuvor beschriebene Stufenstruktur ist immer noch erkennbar. Daraus kann geschlossen werden, dass trotz des III/V-Wachstums keine grundlegende Umordnung des Si auf großer Längenskala stattfindet. Es wäre durchaus denkbar, dass die periodische Anordnung der Stufen durch die Präsenz der Gruppe-III- und -V-Prekursoren komplett zerstört wird und der

Anteil an monoatomaren Stufen zunimmt, wodurch mehr APDs im GaP entstehen. Aufgrund der geringen Wachstumstemperatur von 450°C scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein.

Trotzdem ist ein deutlicher Unterschied zum separat gewachsenen Si-Puffer erkennbar. Zusätzlich zu den Stufen sind punktförmige Höhenmodulationen auf den Terrassen erkennbar. Diese Inseln haben eine laterale Ausdehnung von wenigen 10 nm und eine Höhe von etwa 0,5 nm. Aufgrund der Ausdehnung der AFM-Spitze stellt die laterale Größe nur eine obere Grenze für die reale Ausdehnung der Inseln dar. Ein quantitativer Vergleich der Rauigkeiten der beiden Proben erfolgt über den quadratischen Mittelwert (*Root Mean Square*, RMS) der Höhenprofile. Das Profil des Si-Puffers zeigt einen RMS-Wert von 109 pm, wohingegen der entsprechende Wert für die Grenzfläche bei 194 pm liegt. Beide Werte sind sehr klein und spiegeln die glatten Strukturen wider, eine deutliche Erhöhung der Rauigkeit um etwa 78% ist aber erkennbar. Das legt nahe, dass sich die Si-Oberfläche beim Überwachsen mit GaP auf kleiner Längenskala verändert, wohingegen die Stufenstruktur auf großer Längenskala erhalten bleibt. Dies könnte durch atomare Austauschprozesse zwischen Si und GaP an der Grenzfläche erklärt werden, die für Bildung einer ladungsneutralen Grenzfläche nötig sind (vgl. Abschnitt 2.2).

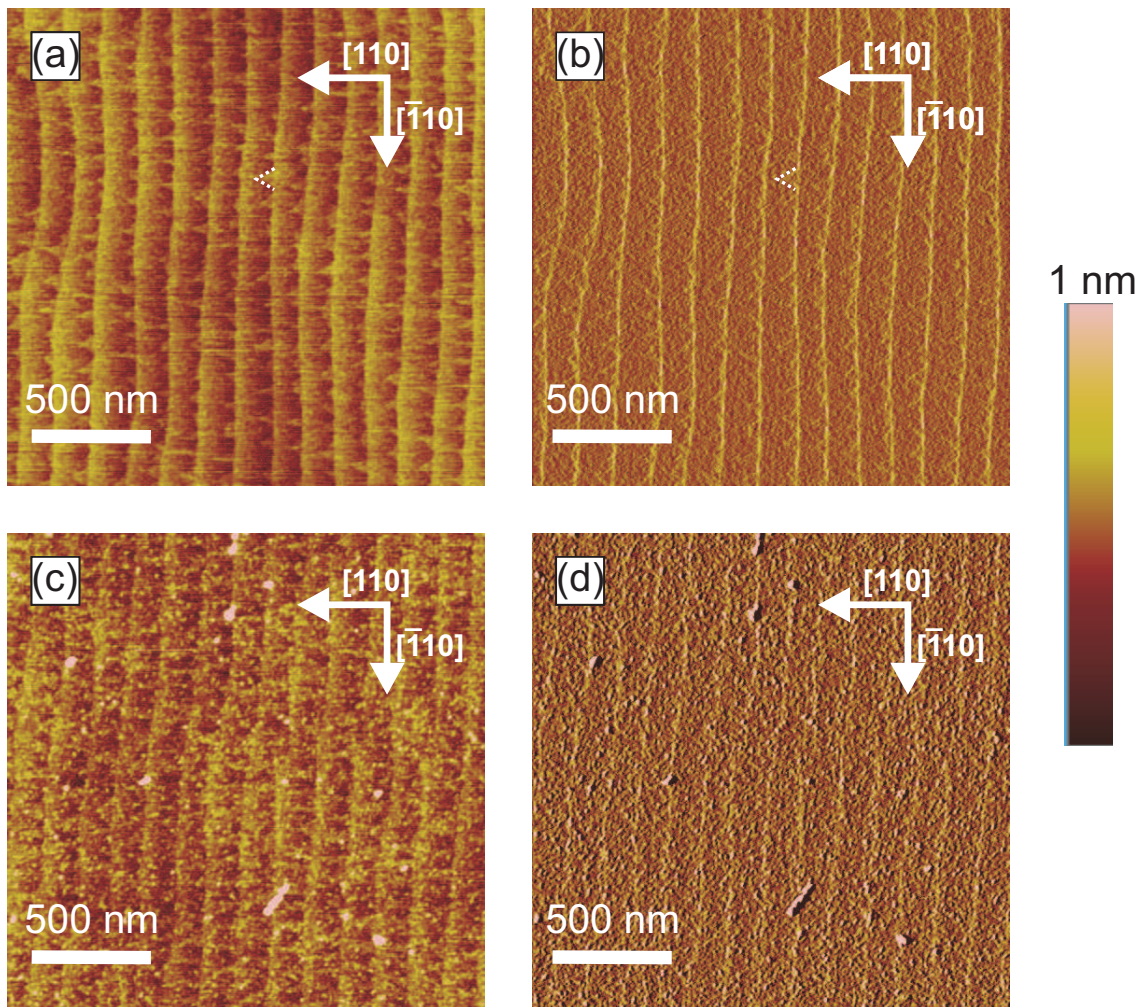


Abbildung 4.12: Rasterkraftmikroskopieaufnahmen des Si-Buffers auf exaktem Substrat vor dem Überwachsen mit GaP (a) und selektiv freigeätzte GaP/Si-Grenzfläche (b). Abbildungsteile (c) und (d) zeigen die zugehörigen Ableitungsbilder (# 15720 und # 16068).

Analog zur vorherigen Betrachtung ist in Abbildung 4.13 der Si-Puffer (a) und die freigelegte Grenzfläche (b) bei Verwendung von 2° -fehlorientiertem Substrat gezeigt. In der Aufnahme des Si-Puffers sind keine Stufen erkennbar. Das liegt daran, dass der Abstand der Stufen zu gering ist, um mit der verwendeten Spitze aufgelöst zu werden, da der Abstand unter der Annahme von perfekten Doppelstufen nur etwa 8 nm beträgt. Sind hingegen nur einfache Stufen vorhanden, stößt das AFM sowohl lateral als auch vertikal an sein Auflösungslimit.

Die freigelegte Grenzfläche zeigt wie beim exakten Substrat eine gesteigerte Rauigkeit im Vergleich zum Si-Puffer. Der RMS-Wert des gesamten Bildes liegt bei 121 pm im Vergleich zu 86 pm, was einer Steigerung um 40% entspricht. Diese Werte sind deutlich

geringer als für das exakt orientierte Substrat. Dies kann aber auch in der unterschiedlichen Stufenstruktur begründet sein, die zum RMS-Wert beiträgt.

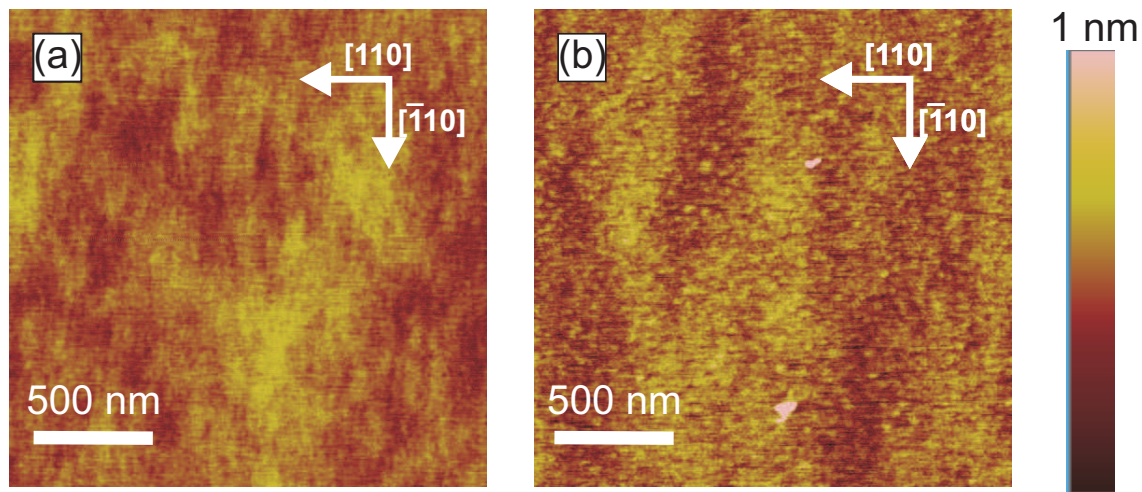


Abbildung 4.13: Rasterkraftmikroskopieaufnahmen des Si-Buffers auf fehlorientiertem Substrat vor dem Überwachsen mit GaP (a) und selektiv freigeätzte GaP/Si-Grenzfläche (b) (# 16061 und # 16068).

Abschließend wird deutlich, dass die AFM erwartungsgemäß keine Aussagen über die Beschaffenheit der Grenzfläche auf atomarer Skala zulässt, jedoch deutliche Hinweise auf das Vorhandensein von Durchmischung und ihrer Größenordnung liefert. Die gemessene Inselhöhe von etwa 0,5 nm entspricht ungefähr einer Gitterkonstante und somit vier Monolagen Si.

4.2.2 Bestimmen der Oberflächenrekonstruktion des Si mittels LEED

Da die gestufte Morphologie des Si-Puffers aus den AFM-Messungen bekannt ist, bleibt zu klären, welche Oberflächenrekonstruktion auf den Terrassen vorliegt. Um diese zu bestimmen ist LEED aufgrund seiner Oberflächensensitivität besonders geeignet.

Abbildung 4.14 (a) zeigt ein gemessenes Diffraktogramm des Si-Puffers auf exaktem Substrat. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen betrug hierbei 100 V und die Orientierung entspricht der der AFM-Messungen in Abschnitt 4.2.1. Zusätzlich zu den erwarteten Reflexen des Volumenkristalls sind halbzahlige Reflexe entlang der der $[110]$ -Richtung erkennbar (markiert durch rote Kreise), welche auf die Oberflächenrekonstruktion zurückzuführen sind. Im Gegensatz dazu sind keine zusätzlichen Reflexe entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung erkennbar. Dies wird noch deutlicher in den Intensitätsprofilen entlang dieser beiden Richtungen durch das Diffraktogramm, welche in Abbildung 4.14 (b) gezeigt sind, wobei der Hintergrund abgezogen wurde.

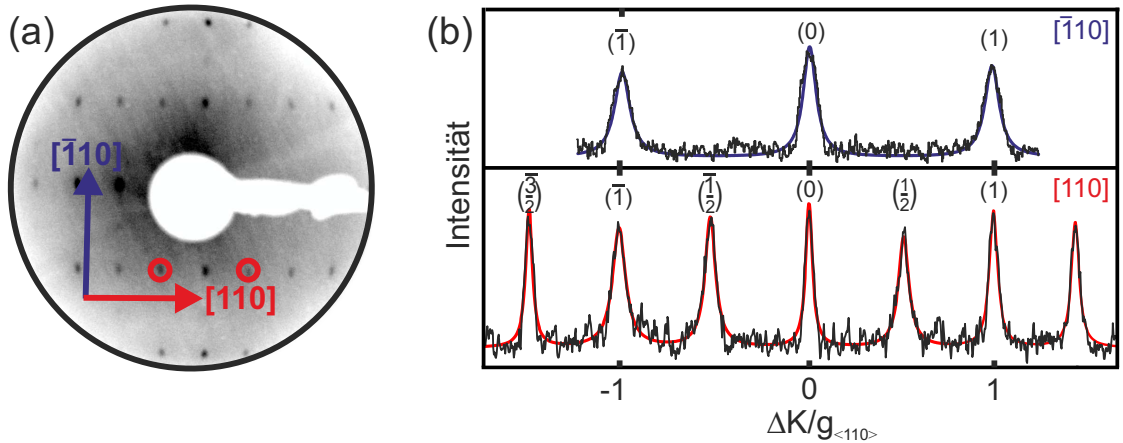


Abbildung 4.14: LEED an Si-Puffer auf exaktem Substrat (a) und Intensitätsprofile entlang $[\bar{1}10]$ (blaue Ausgleichskurve) und $[110]$ (rote Ausgleichskurve) (b).

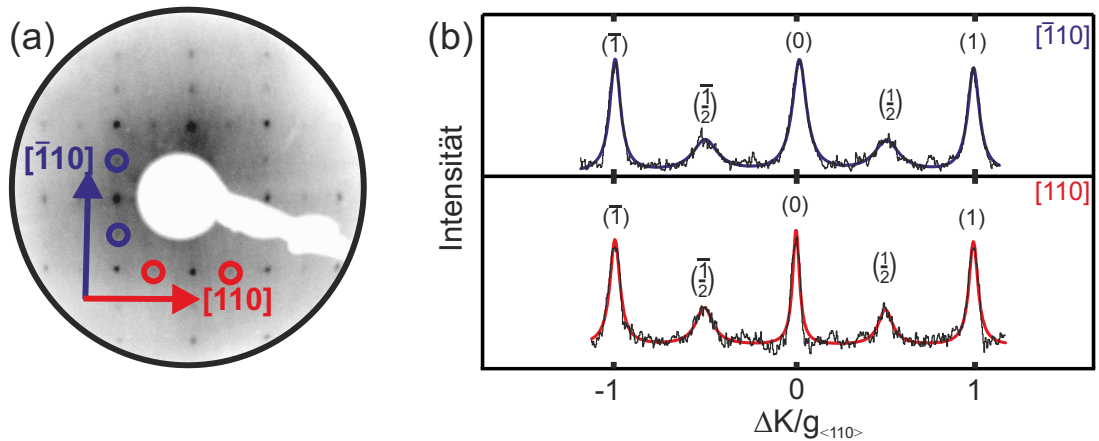


Abbildung 4.15: LEED an Si-Puffer auf 2° -fehlorientiertem Substrat (a) und Intensitätsprofile entlang $[\bar{1}10]$ (blaue Ausgleichskurve) und $[110]$ (rote Ausgleichskurve) (b).

Die halbzahligen Reflexe entlang der $[110]$ -Richtung weisen auf einen doppelten Gitterabstand auf der Oberfläche hin, was wiederum für eine (2×1) Rekonstruktion spricht. Da die Orientierung der Probe aus den AFM-Messungen bekannt ist, kann man schließen, dass die Dimere auf der Oberfläche senkrecht zu den Stufenkanten orientiert sind. Daher handelt es sich, der Notation von Chadi [43] folgend, um D_A -Stufen. Dies ist unerwartet, da die Bildungsenergie einer D_A -Stufe pro Einheitslänge um 0,5 eV höher liegt als die einer D_B -Stufe und um 0,19 eV höher als die von zwei aufeinander folgenden S_A - und S_B -Stufen [43]. Wie schon bei den AFM-Messungen kann die Präsenz einer vorgelagerten S_B -Stufe aufgrund des Durchmessers der LEED-Sonde nicht ausgeschlossen werden. Nichtsdestotrotz kann auf dem exakten Substrat aus dem Fehlen der halbzahligen Reflexe in $[\bar{1}10]$ -Richtung eine klare Dominanz der D_A -artigen Rekonstruktion abgeleitet werden.

Die vermutliche Rekonstruktion ist in Abbildung 4.16 (a) dargestellt, wobei die Linien auf den Terrassen die Richtung der Dimere an der Oberfläche repräsentieren. Eine tiefergehende Interpretation dieser Ergebnisse und ihrer Folgen für die GaP/Si-Grenzfläche erfolgt in Abschnitt 4.2.5.

Das entsprechende Diffraktogramm des Puffers auf fehlorientiertem Substrat ist in Abbildung 4.15 (a) dargestellt. Im Gegensatz zum Diffraktogramm des exakten Substrats (Abb. 4.14 (a)) sind zusätzliche Reflexe entlang $[110]$ (markiert durch rote Kreise) und $[\bar{1}10]$ (markiert durch blaue Kreise) zu finden. In den Intensitätsprofilen (Abb. 4.15 (b)) wird ersichtlich, dass die Zusatzreflexe in diesen beiden Richtungen nahezu die gleiche Intensität aufweisen. Es treten also beide möglichen (2×1) -Rekonstruktionen im gleichen Maße auf, was für die Präsenz von alternierenden S_A - und S_B -Stufen spricht. Diese Oberflächenkonfiguration ist in Abbildung 4.16 (b) dargestellt. Eine solche Rekonstruktion erklärt, dass die Oberflächenstruktur nicht mittels AFM aufgelöst werden konnte, da sowohl der Abstand der einzelnen Stufen von etwa 4 nm^1 als auch deren Höhe von $a/4 \approx 0,14\text{ nm}$ im Bereich des lateralen bzw. vertikalen Auflösungslimits liegen.

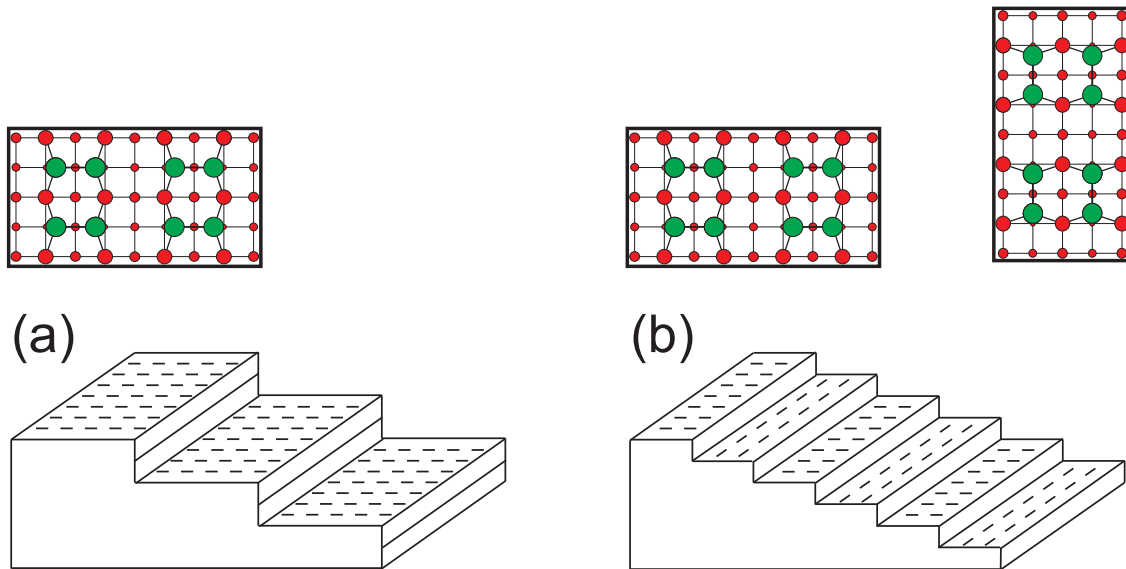


Abbildung 4.16: Modell der Oberflächenrekonstruktion des Siliziums: beim exaktem Substrat sind vorwiegend D_A -Stufen vorhanden (a), wohingegen auf dem fehlorientiertem Substrat im gleichen Maße S_A und S_B vertreten sind (b).

Da nun die Struktur des Si vor dem Aufwachsen des GaP hinreichend bekannt ist, werden im Folgenden GaP/Si-Heterostrukturen betrachtet.

¹ Der Stufenabstand folgt aus simpler geometrischer Überlegung aus der Fehlorientierung von 2°

4.2.3 Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie an GaP/Si-Heterostrukturen

Nach der Untersuchung von Si-Oberflächen in den vorherigen Abschnitten soll nun zunächst die Entstehung von APDs an dieser Oberfläche und danach die Grenzfläche mit Hilfe von Transmissionsmessungen betrachtet werden.

Abbildung 4.17 zeigt polaritätssensitive TEM-Dunkelfeldaufnahmen der GaP/Si-Heterostruktur auf exaktem Substrat. Bei Abbildungsteil (a) handelt es sich um eine (200)-Dunkelfeldaufnahme, bei der die Wachstumsrichtung [001] der Betrachtungsrichtung entspricht. Die zwei auftretenden Phasen des GaP können eindeutig voneinander unterschieden werden, wobei eine Phase deutlich dominiert und daher als Hauptphase bezeichnet werden kann. Die APDs sind regelmäßig entlang der Stufen in $[\bar{1}10]$ -Richtung angeordnet und weisen eine dreieckige Form auf. Das deutet auf die Existenz von vorgelagerten, dreieckförmigen monoatomaren Stufen auf dem Si-Puffer hin. Diese sind schon in AFM-Aufnahmen (Abb. 4.12) sichtbar gewesen. Aus der farbkodierten Verteilung der APDs (b) ergibt sich ein APD-Anteil von 16% (Verhältnis Hauptphase:Antiphase $\approx 5:1$). Dieser Wert entspricht jedoch nicht zwingend dem exakten APD-Gehalt der Probe, da allein aus der Aufsichtsaufnahme nicht die geometrische Form der APDs abgeleitet werden kann. Das Verhältnis spiegelt vielmehr nur die Verteilung der Terrassen auf der Oberfläche des Si-Puffers wider. Da eine der beiden Terrassen deutlich dominiert, kommt die D_A -artige Rekonstruktion zustande, die mittels LEED beobachtet wurde.

In Abbildung 4.17 (c) ist nun eine Querschnittsaufnahme in $[110]$ -Betrachtungsrichtung, senkrecht zu den Stufen, gezeigt. Eine zufällige Anordnung der APDs entlang einer Stufe ist erkennbar. Die APBs verlaufen auf $\{112\}$ -Ebenen, so dass der Großteil der APDs innerhalb der 60 nm Schichtdicke annihilieren. Bei GaP-Schichten, die bei niedrigeren Temperaturen abgeschieden wurden, kann auch ein Abknicken der APDs auf $\{111\}$ -Ebenen beobachtet werden [52]. Bei Betrachtung aus $[\bar{1}10]$ (Abb. 4.17 (d)), parallel zu den Stufen, ist die periodische Anordnung der APDs an den Stufen erneut zu erkennen. Die APBs verlaufen in dieser Orientierung vorwiegend auf $\{110\}$ -Ebenen. Die anisotrope Form der APDs für die verschiedenen Richtungen mit selbstannihilierenden APDs in $[110]$ - und gerade nach oben verlaufenden APDs in $[\bar{1}10]$ -Betrachtungsrichtung ist auffällig [16].

Die Vergrößerung einer repräsentativen APD ist als Inset in der Aufsichtsaufnahme (Abb. 4.17 (a)) dargestellt. In dieser APD können verschiedenen Bereiche unterschieden werden. Der zentrale Bereich der APD (markiert durch A) zeigt die gleiche Intensität wie die Hauptphase (markiert durch B).

Der Bereich in dem A und B aufeinander treffen ist die APB in Form einer schwarzen Linie sichtbar. In diesem Bereich verläuft die APB auf einer $\{110\}$ -Ebene gerade durch die Schicht, wie aus der Dunkelfeldaufnahme aus $[\bar{1}10]$ -Richtung (Abb. 4.17 (d)) erkennbar ist. In Region A erstreckt sich die APD durch die gesamte Schichtdicke von etwa

60 nm. Daher ist dieser Bereich auch nur bei APDs zu erkennen, die eine gewisse Größe überschreiten. Unter der Annahme, dass alle APBs in der $[110]$ -Betrachtungsrichtung auf $\{112\}$ -Ebenen verlaufen und somit einen von 35° mit der Grenzfläche einschließen, wie es in der Dunkelfeldabbildung (Abb. 4.17 (c)) den Anschein hat, muss die Breite der unterliegenden Monostufe im Si-Puffer mindestens 170 nm betragen, damit die APD durch die gesamte Schicht verläuft. Die Bereiche dunklem Kontrast (markiert durch C) sind demnach diese, in der die APBs schräg durch den Kristall verlaufen.

Die atomare Struktur der APBs wird, in Abhängigkeit der Ebenen auf denen sie verlaufen, in Abschnitt 4.3 näher untersucht.

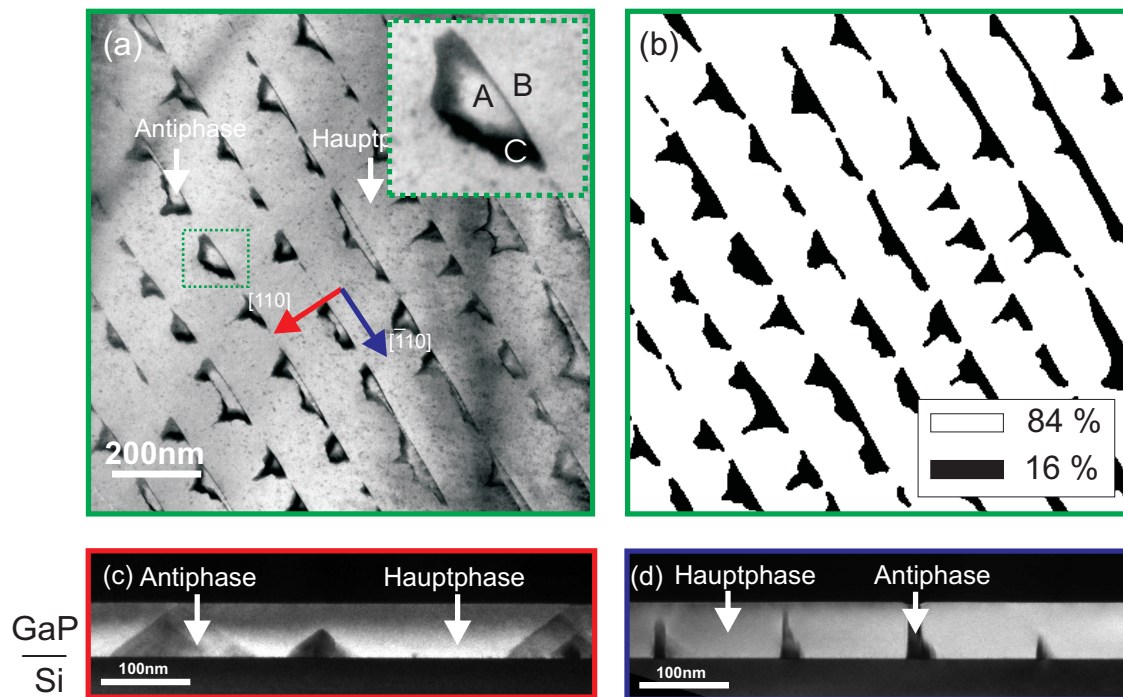


Abbildung 4.17: TEM-Dunkelfeldaufnahmen der GaP/Si-Heterostruktur auf exaktem Substrat: (200)-Dunkelfeldaufnahme mit Durchstrahlrichtung in Wachstumsrichtung mit vergrößerter APD als Inset (a) und farbkodierte Karte der APD-Verteilung (b). (002)-Dunkelfeldaufnahmen bei Betrachtung im Querschnitt senkrecht zu den Stufen des Si-Puffers (c) und parallel zu den Stufen (d) (# 16009).

Da Phase und Antiphase in solchen Abbildungen deutlich voneinander zu unterscheiden sind, ist es möglich deren jeweilige Polarität mittels CBED zu bestimmen. Abbildung 4.18 zeigt die CBED-Aufnahmen, die in der Hauptphase der $[110]$ -Betrachtungsrichtung (Abb. 4.17 (b)) aufgenommen wurden. In Teil (a) ist die destruktive Interferenz im $(00\bar{2})$ -Beugungsscheibchen deutlich in Form eines schwarzen Kreuzes sichtbar, wohingegen bei entsprechender Anregung des (002) -Reflexes konstruktive Interferenz in Form eines hellen Kreuzes beobachtet werden kann. Die Simulationen der Muster sind in (c) bzw. (d) zu fin-

den. Hierfür wurde ein Ga-polares Kristallmodell und ein Konvergenzwinkel von 5 mrad für den einfallenden Elektronenstrahl angenommen und die 25 stärksten Bragg-Reflexe berücksichtigt. Die TEM-Probendicke wurde zwischen 10 nm und 200 nm variiert, um die experimentellen Muster zu reproduzieren, wodurch sich die Art der Interferenz nicht umkehrt. Eine Probendicke von 90 nm zeigt die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Daher kann eindeutig geschlossen werden, dass die Hauptphase des Kristalls in der $[110]$ -Richtung Ga-polar ist und somit P-polar in der orthogonalen $[\bar{1}10]$ -Richtung, was mittels CBED-Messungen in $[110]$ -Projektion verifiziert wurde.

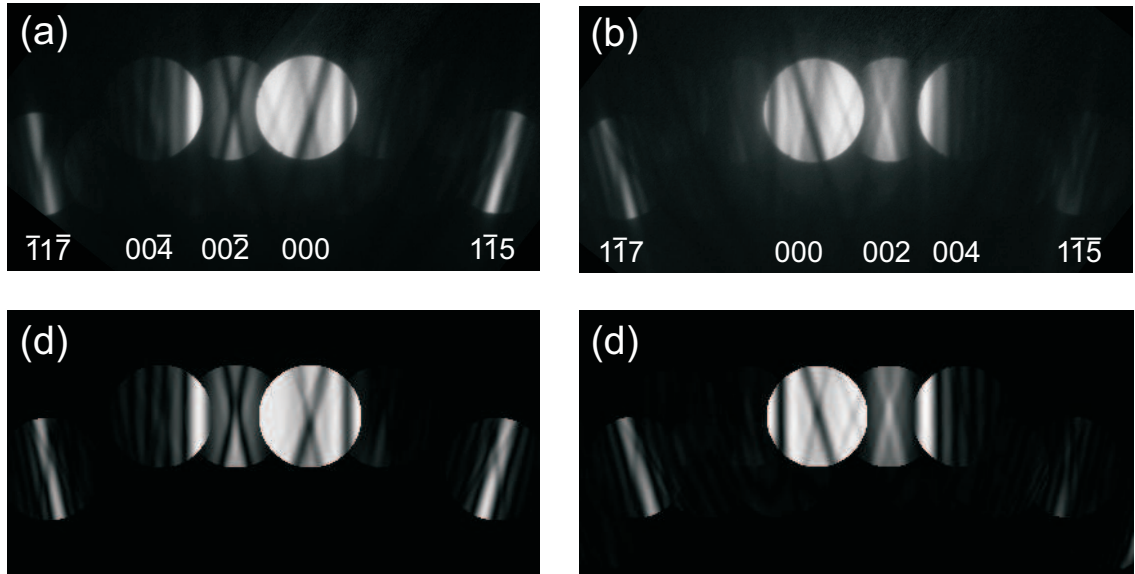


Abbildung 4.18: CBED an GaP auf exaktem Substrat in $[110]$ -Betrachtungsrichtung: Destruktive Interferenz im $(00\bar{2})$ -Beugungsscheibchen (a), konstruktive Interferenz im (002) -Beugungsscheibchen und entsprechende Simulationen (c) und (d) für einen Ga-polaren Kristall mit 90 nm Dicke (# 16009).

Die hier bestimmte Polarität ist bei allen Heterostrukturen, die bei 450°C nukleiert wurden, zu finden, unabhängig davon welcher metallorganische Prekursor beim gepulsten Wachstum zuerst angeboten wird. Aus einer festen Dimerorientierung des Siliziums folgt also stets die gleiche Polarität des GaP. Dies spricht für eine feste Bindungspräferenz an der Grenzfläche, das heißt es bindet immer entweder P oder Ga als erstes an das Si. Aus dem Wissen um die Dimerorientierung aus den LEED-Messungen und der Polarität aus den CBED-Messungen kann gefolgert werden, dass stets Ga als erstes an das Si bindet. Dies wird in Abbildung 4.19 schematisch verdeutlicht, in der links die vereinfachte Ga-reiche Grenzfläche dargestellt ist und rechts die vereinfachte D_A -Rekonstruktion vor der Abscheidung des Siliziums. Eine Umkehr der Polarität des GaP oder die Rotation der Dimer-Orientierung des Si würden jeweils zu einer P-reichen Grenzfläche führen. Wenn

eine Durchmischung an der Grenzfläche vorhanden ist, dann entsteht sie während des Wachstums zeitlich später, nachdem die Polarität des Kristalls bereits festgelegt ist.

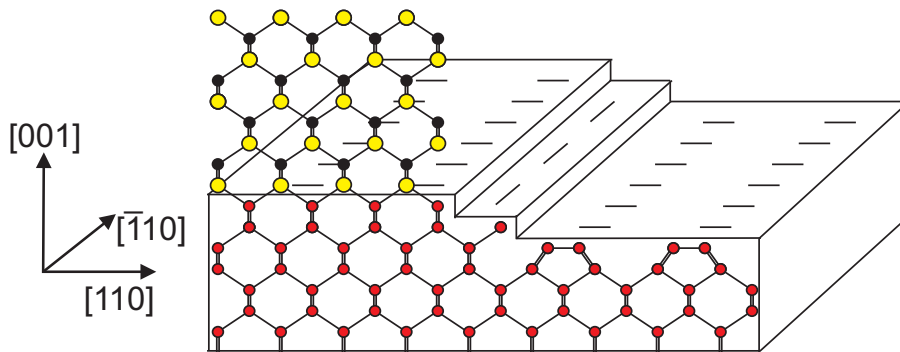


Abbildung 4.19: Vereinfachtes Grenzflächenmodell für D_A -rekonstruiertes Si und P-polares GaP. (Si-Atome sind in rot, Ga- und P-Atome in gelb bzw. schwarz dargestellt.)

Im Vergleich zu den soeben betrachteten, exakten Si-Substraten werden nun die Heterostrukturen auf fehlorientiertem Substrat betrachtet. Diese wurden unter den selben optimierten Wachstumsbedingungen abgeschieden, die die Selbstannihilation der APDs begünstigen [45]. In Abbildung 4.20 sind die analogen polaritätssensitiven Dunkelfeldaufnahmen dargestellt. Die Aufsichtsaufnahme (Teil (a)) zeigt eine zufällige Verteilung kleiner, etwa 10 nm großer, APDs. Die zugehörigen Querschnitte in $[110]$ - (Teil (b)) und $[\bar{1}10]$ -Betrachtungsrichtung (Teil (c)) bestätigen die zufällige Anordnung, ohne erkennbare Relation zu Stufen des Si-Puffers, im Gegensatz zu den Strukturen auf dem exakten Substrat (vgl. Abb. 4.17). Beide Querschnitte zeigen, dass die APDs auch in Wachstumsrichtung eine sehr geringe Ausdehnung unterhalb von 10 nm besitzen. Zudem ist ihre Anzahl deutlich geringer als für eine monogestufte Si-Oberfläche zu erwarten wäre. Die Existenz von besonders kleinen APDs kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da diese aufgrund des Auflösungslimits nicht detektiert werden können.

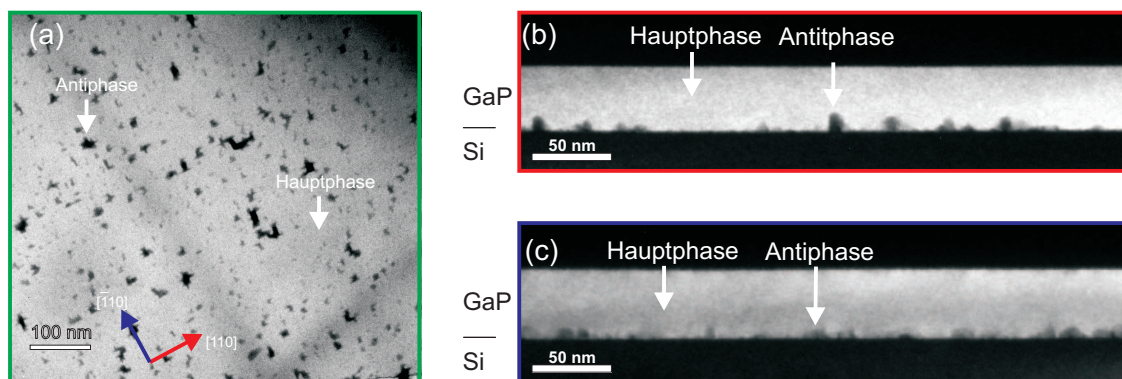


Abbildung 4.20: TEM-Dunkelfeldaufnahmen der GaP/Si-Heterostruktur auf fehlorientiertem Substrat: Durchstrahlrichtung in Wachstumsrichtung (a), senkrecht zu den Stufen des Si-Puffers (b) und parallel zu den Stufen (c) (# 15811).

Um weitere Informationen über die Verteilung der Stufen an der Grenzfläche zu erhalten wurden daher die Wachstumsbedingungen so angepasst, dass auftretende APDs nicht annihilieren sondern möglichst auf $\{110\}$ -Ebenen gerade nach oben durch die gesamte Schicht verlaufen [45, 78].

Abbildung 4.21 zeigt die entsprechenden Dunkelfeldaufnahmen einer solchen Heterostruktur. Abbildungsteil (a) zeigt einen $[110]$ -Querschnitt. Es sind deutlich mehr APDs erkennbar als in der entsprechenden Aufnahme der optimal nukleierten Probe (vgl. Abb. 4.20 (b)). Zudem verlaufen die APDs deutlich weiter durch die GaP-Schicht, bis sie annihilieren oder durch einen Gradienten der Probendicke hin zum Klebespalt nicht mehr sichtbar sind. Im $[\bar{1}10]$ -Querschnitt mit Blickrichtung entlang der Stufen (Abbildungsteil (b)), ist die regelmäßige Anordnung der APDs an der Grenzfläche erkennbar. Dies wird deutlicher in einem Intensitätsprofil im dünnen Bereich der Probe (markiert durch einen roten Pfeil), welches in Abbildungsteil (c) dargestellt ist. Der Abstand zweier Intensitätsminima, der dem Abstand zweier APDs entspricht, beträgt 7,6 nm. Daraus ergibt sich der Stufenabstand der monoatomaren Stufen zu 3,8 nm. Für 2° Fehlorientierung folgt aus simpler geometrischer Überlegung ein Stufenabstand von 3,9 nm was um weniger als 3% von dem bestimmten Wert abweicht. Die Oberfläche des Si-Puffers auf fehlorientiertem Substrat besteht also tatsächlich aus einer Abfolge von Einzelstufen, wie die AFM- und LEED-Untersuchungen nahe gelegt haben. Die Kanten dieser Stufen folgen keiner festen Orientierung, wie aus der zufälligen Anordnung der APDs in der Aufsichtsaufnahme (Abb. 4.20 (a)) ersichtlich ist.

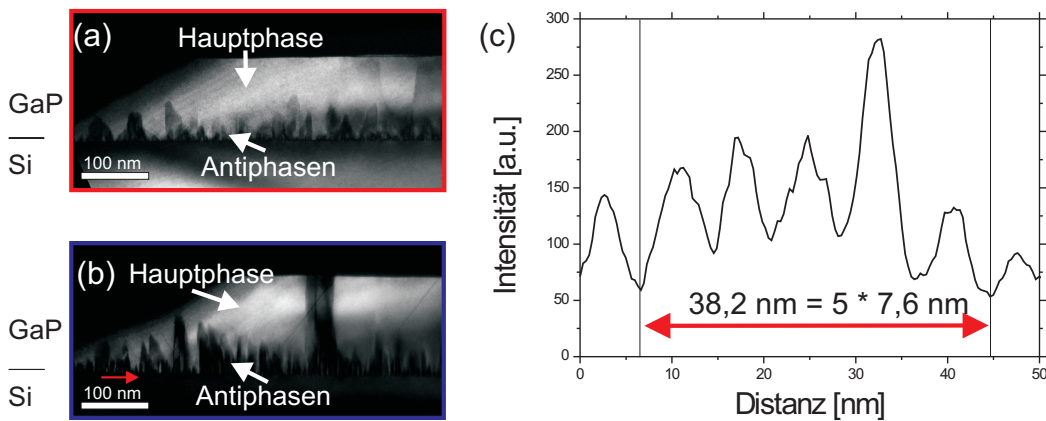


Abbildung 4.21: (002)-Dunkelfeldaufnahmen der GaP/Si-Heterostruktur mit geänderten Wachstumsbedingungen auf fehlorientiertem Substrat: Durchstrahlrichtung parallel zur Fehlorientierung des Si-Substrates (a) und parallel dazu (b). Das Intensitätsprofil parallel zur Grenzfläche, markiert durch roten Pfeil, zeigt die periodische Anordnung der APDs (c) (# 16517).

Analog zu den Heterostrukturen auf exaktem Substrat kann auch für das fehlorientierte Substrat die Polarität des GaP mittels CBED bestimmt werden. Die am $[110]$ -Querschnitt gemessenen CBED-Muster (Abb. 4.22) weisen im Vergleich zu denen der exakten Probe (vgl. Abb. 4.18) den umgekehrten Interferenztyp auf, mit konstruktiver Interferenz im $(00\bar{2})$ und destruktiver Interferenz im (002) -Scheibchen. Die GaP-Schicht besitzt also die entgegengesetzte Polarität. Das ist zunächst unerwartet, da die Bindungspräferenz an der Grenzfläche genau so wie beim exakten Substrat sein sollte, also Ga als erstes an das Si bindet. Ist das der Fall, kann die entgegengesetzte Polarität nur darüber erklärt werden, dass eine der beiden Phasen schneller wächst als die andere, dies wird im Abschnitt 4.3 untersucht.

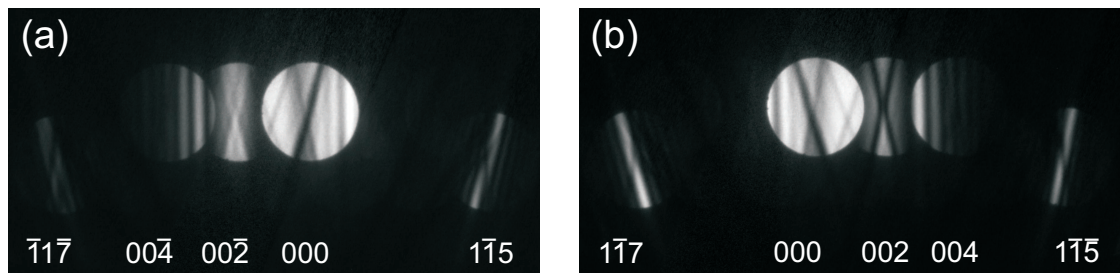


Abbildung 4.22: CBED an GaP auf fehlorientiertem Substrat in $[110]$ -Betrachtungsrichtung: Destruktive Interferenz im $00\bar{2}$ -Beugungsscheibchen (a), destruktive Interferenz im (002) -Beugungsscheibchen (# 15811).

Die GaP/Si-Grenzfläche erscheint auf der Skala weniger nm in allen Querschnittsaufnahmen glatt. Über die Rauigkeit der Grenzfläche auf Subnanometer-Skala kann mittels der Dunkelfeldaufnahmen keine Aussage getroffen werden, da die Auflösung durch das Beugungslimit der verwendeten Objektive begrenzt ist. Deren Größe von einigen mrad liefert nach dem Rayleighkriterium (Gleichung 3.12) eine Auflösung im Bereich einiger nm. Zudem wurde die Probe gezielt aus der $[110]$ - bzw. $[\bar{1}10]$ -Zonenachse gekippt um Polaritätssensitivität zu gewährleisten, wodurch die Grenzfläche in Projektion breiter erscheinen kann.

Da die konventionelle Dunkelfeld-Technik also nichts über die Rauigkeit der Grenzfläche auf Subnanometer-Skala aussagen kann, erfolgt nun der Übergang zur Analyse im STEM, durch die diese Längenskala zugänglich ist.

4.2.4 HAADF an der GaP/Si-Grenzfläche

Das grundsätzliche Vorgehen zur Auswertung einer experimentellen HAADF-Aufnahme ergibt sich aus den Vorüberlegungen in Abschnitt 4.1, wie folgt: Durch Berechnen des Si:Ga- oder P:Ga-Verhältnisses in reinem Si, Ga und P, abseits der Grenzfläche, kann die Probendicke in Durchstrahlungsrichtung bestimmt werden. Für die kleinen Probenberei-

che von etwa $10 \cdot 10 \text{ nm}^2$, die in hochaufgelösten HAADF-Aufnahmen abgebildet werden, kann eine homogene Dicke angenommen werden. Für die bestimmte Probendicke kann aus den Simulationen das Verhalten der Intensität für verschiedene Kompositionen ermittelt werden, somit kann aus der Intensität jeder Atomsäule im Bild die zugehörige Komposition bestimmt werden.

In der Realität müssen noch die experimentellen Gegebenheiten beim Vergleich mit der Simulation berücksichtigt werden. Zum einen hat der real verwendete Elektronenstrahl meist eine größere Ausdehnung als allein von den Aberrationskoeffizienten zu erwarten wäre. Das liegt daran, dass die Elektronenquelle nicht wie idealisiert angenommen punktförmig ist, sondern eine endliche Ausdehnung hat. Dies führt zu einer weiteren Faltung der Probenfunktion mit einer Gaußkurve deren Halbwertsbreite anhängig von dieser Ausdehnung ist (vgl. inkohärente Abbildungsbedingungen in Abschnitt 2.4). Über die Breite der Atomsäulen in einem experimentellen Bild kann auf die Größe des verwendeten Strahls geschlossen werden, da der Strahl sich bis zu einer gewissen kritischen Dicke innerhalb der Probe nicht signifikant aufweitet (vgl. Abschnitt 4.1.3).

Zum anderen weisen manche Aufnahmen ein schlechtes Signal:Rausch-Verhältnis auf, da, um der auftretenden Probendrift entgegen zu wirken, eine kurze Rasterzeit verwendet wurde. Zudem können Artefakte durch den Rasterprozess entstehen, wie z.B. sogenannte *Fly-back errors*. Bei diesen kehrt der Elektronenstrahl nach dem Rastern einer Linie nicht exakt in seine Ausgangsposition zurück, sondern ist leicht versetzt dazu, dadurch entstehen linienförmige Artefakte in den Aufnahmen. Des Weiteren können wie in allen Rastermethoden Verzerrungen, aufgrund von elektromagnetischer Strahlung aus der Umgebung, auftreten.

Es existieren mehrere Möglichkeiten, um die experimentellen Daten nachträglich zu optimieren. Eine Möglichkeit ist die Filterung der Daten im Fourierraum. Hierzu wird die Fouriertransformierte des Bildes berechnet, in diesem wird jeweils eine Maske um die auftretenden Bragg-Reflexe gelegt. Die Größe der Maske wird so gewählt, dass der Reflex vollständig eingeschlossen wird, der größte Teil des Hintergrunds jedoch ausgeschlossen wird (Radius etwa 1 nm^{-1}). Zudem hilft ein Tiefpassfilter, dessen Radius im Bereich von 10 nm^{-1} gewählt wurde, hochfrequentes Rauschen und Pixelfehler zu minimieren. Im Folgenden wurde diese Vorgehensweise zur Darstellung der Daten verwendet, da durch das verringerte Rauschen die Merkmale der Probe besser zu erkennen sind. Dies ist in der Gegenüberstellung einer unprozessierten (a) und Fourier-gefilterten HAADF-Messung (b) der GaP/Si-Grenzfläche in Abbildung 4.23 zu erkennen, wobei die gemessene HAADF-Intensität farbkodiert dargestellt ist. Hierbei handelt es sich um eine GaP-Schicht, die unter idealen Wachstumsbedingungen auf exaktem Substrat abgeschieden wurde. Für die HAADF-Messung wurde das FEI-Titan bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV verwendet und die Betrachtungsrichtung ist $[110]$.

In der rechten oberen Ecke des Bildes ist jeweils die Fouriertransformation dargestellt, in der der rote Kreis den verwendeten Tiefpassfilter und der blaue Kreis exemplarisch die Größe der Maske um die Bragg-Reflexe kennzeichnet. Der blaue Kreis markiert gleichzeitig die höchste übertragene Raumfrequenz der Aufnahme. Hierbei handelt es sich um den (333)-Reflex, der einem Si-Netzebenenabstand von etwa 0,1 nm bzw. einer Raumfrequenz von etwa 10 nm^{-1} entspricht. Die einzelnen Atome eines Dumbbells sind deutlich unterscheidbar, wie in der vergrößert dargestellten, projizierten Einheitszelle von GaP (c) bzw. Si (d) erkennbar ist. Daher ist sofort sichtbar, dass der GaP-Kristall Ga-polar in der [110]-Betrachtungsrichtung ist, wie auch schon mit CBED bestimmt wurde. Abbildungsteil (e) zeigt Intensitätsprofile jeweils entlang einer Atomlage parallel zur Grenzfläche, wobei die Position in der x-y-Ebene aufgetragen ist und auf der z-Achse die gemessenen HAADF-Intensität. Der Übersicht wegen ist dabei nur das Gruppe-III-Untergitter berücksichtigt. In der Grenzflächenregion kann eine mittlere Intensität zwischen der von reinem GaP und reinem Si beobachtet werden. Des Weiteren fällt ins Auge, dass die Profile im reinen Si und GaP, abseits der Grenzfläche, sehr glatt sind. Im Gegensatz dazu zeigt die Intensität in den Atomreihen nahe der Grenzfläche deutliche Schwankungen. Dies ist ein direktes Indiz für die Durchmischung von GaP und Si an der Grenzfläche.

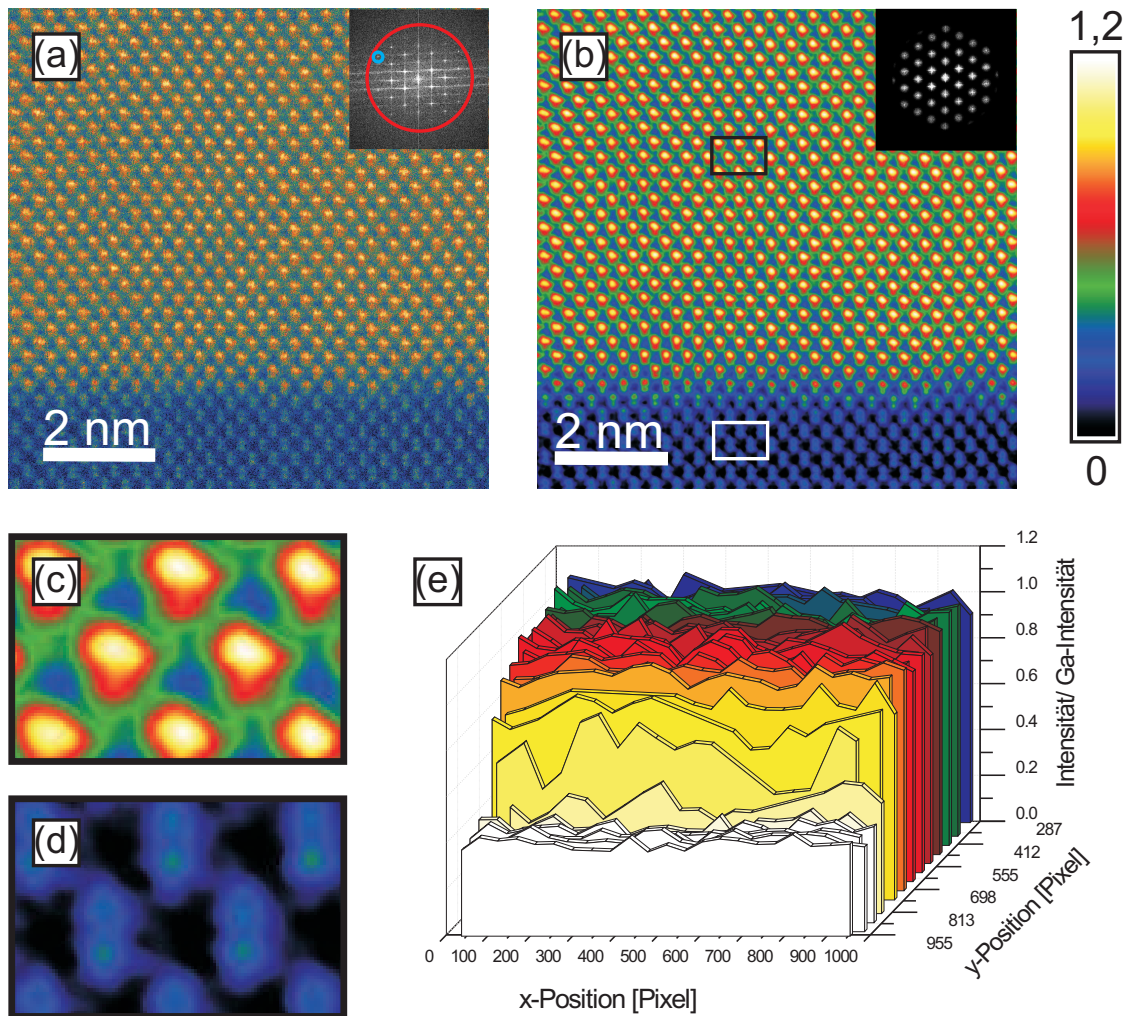


Abbildung 4.23: Beispiel für die mögliche Nachbearbeitung von HAADF-Aufnahmen anhand der GaP/Si-Heterostruktur auf exaktem Substrat in $[110]$ -Betrachtungsrichtung: unprozessierte (a) und Fourier-gefilterte Aufnahme (b). Eine Vergrößerung der projizierten Einheitszellen von GaP und Si sind in (c) bzw. (d) gezeigt. Die gemessene HAADF-Intensität wurde auf Ga-Intensität normiert und ist farbkodiert dargestellt, so dass hohe Intensität durch gelb und niedrige Intensität durch schwarz repräsentiert wird. Abbildungsteil (e) zeigt Intensitätsprofile jeweils entlang einer Atomreihe parallel zur Grenzfläche (# 15578).

Ein Nachteil der vorgestellten Fourier-Filterung ist, dass die Intensitäten beeinflusst werden können, was die quantitative Auswertung verfälscht. Daher werden im Folgenden die ungefilterten Bilder für die Auswertung der chemischen Komposition verwendet. Eine andere Möglichkeit zur Optimierung der Darstellung der experimentellen Bilder stellt die Mittelung über mehrere Atomsäulen dar. Dabei geht die Ortsauflösung zugunsten eines verbesserten Signal:Rausch-Verhältnisses verloren. Das Vorgehen ist dabei wie folgt: Die Mittelpunkte der Dumbbells werden mit Hilfe der *Peak Pairs*-Software gesucht (siehe

Abschnitt 3.4.8). Im Anschluss wird die Intensität der Peaks entlang einer Linie parallel zur Grenzfläche mit Hilfe eines MATLAB-Programms aufaddiert und das Ergebnis durch die Anzahl der Peaks geteilt. Hierbei ist darauf zu achten, dass keine Stufe oder APD in die Mittelung eingeht, außerdem werden Randbereiche ausgeschlossen, um Artefakte an der Grenze des Bildes zu vermeiden.

In Abbildung 4.24 (a) ist ein Ausschnitt aus der vorherigen HAADF-Aufnahme dargestellt, Abbildungsteil (b) zeigt einen entsprechenden Ausschnitt nach Mittelung über 20 Atomsäulen entlang der Grenzfläche. Die Intensität wurde dabei auf die einer reinen Ga-Säule normiert. Durch das deutlich verbesserte Signal:Rausch-Verhältnis kann die Ausdehnung einer Atomsäule mit sehr hoher Genauigkeit bestimmt werden. Dies geschieht am Besten im Bereich des reinen Si, da dort eine Vielzahl äquivalenter Peaks vorhanden ist um die Statistik zu verbessern. Dadurch kann der Durchmesser des hier verwendeten Elektronenstrahls zu 0,13 nm abgeschätzt werden (volle Breite bei 1/e der Intensität), was gut mit dem kleinsten übertragenen Netzebenenabstand von 0,1 nm in der Fouriertransformation (Abb. 4.23) übereinstimmt. Das Si:Ga-Intensitätsverhältnis wurde durch die Auswertung von etwa 200 Si-Peaks und 300 Ga-Peaks jenseits der Grenzfläche zu $0,41 \pm 7,4\%$ bestimmt, wobei die Standardabweichung des Verhältnisses als Fehler angenommen wurde. Aus der dickenabhängigen Simulation folgt daraus eine Probendicke von 44 ± 3 nm.

Die Simulation der HAADF-Intensität für ein simples, abruptes Grenzflächenmodell ist in Abbildung 4.24 (c) dargestellt. Dabei wurden sowohl die Probendicke als auch die reale Ausdehnung des Strahls berücksichtigt. Für den einfallenden Elektronenstrahl wurden nur die rotationssymmetrischen Aberrationen Δf , C_S und C_5 einbezogen. Die Werte von $\Delta f = 0,2$ nm und $C_S = -2,4$ μ m wurden nach Gleichung 3.14 bzw. 3.15 für die verwendete Apertur von 23 mrad und ein C_5 von 5 mm optimiert. Der Vergleich zwischen Simulation (c) und Experiment zeigt qualitativ eine sehr gute Übereinstimmung, lediglich die nicht perfekte Rotationssymmetrie der Atomsäulen fällt in den experimentellen Daten auf. Das könnte auf eine systematische Verzerrung beim Rasterprozess oder residuale Aberrationen, wie Astigmatismus, zurückzuführen sein. Diese Asymmetrie führt auch zu der dreieckigen Form des Bereichs zwischen den Atomsäulen. Ein quantitativer Vergleich zwischen Simulation und Experiment erfolgt anhand von Intensitätsprofilen an den Positionen A und B. Diese sind in den Abbildungsteilen (d) bzw. (e) aufgetragen. Zusätzlich zu den experimentellen Intensitäten (rote Datenpunkte) und der Simulation (schwarze Linie) ist die Differenz beider in grün aufgetragen. Diese verdeutlicht die gute quantitative Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Die zwei durch einen grünen und schwarzen Pfeil markierten Dumbbells weisen jedoch experimentell eine deutlich geringere Intensität auf als von der Simulation vorhergesagt. Das kommt dadurch zustande, dass sich auf diesen Säulen, durch einen Durchmischungsprozess, eine bestimmte Menge Si be-

findet, was in dem, für die Simulation angenommenen, Kristallmodell nicht berücksichtigt wurde. Die von den anderen Experimenten prognostizierte Durchmischung, kann mit der HAADF-Methode also tatsächlich auf atomarer Skala beobachtet werden.

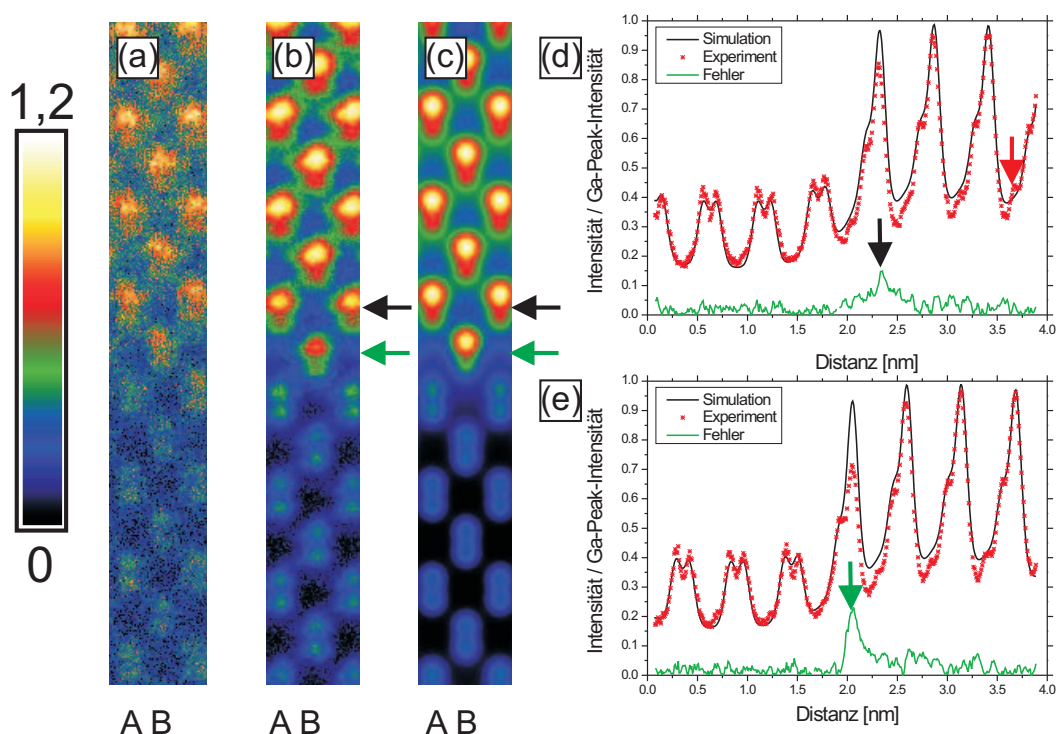


Abbildung 4.24: Unprozessierter Ausschnitt der HAADF-Aufnahme der Grenzfläche (a), nach Mittelung über 20 Atomsäulen entlang der Grenzfläche und Simulation des entsprechenden Bereichs (c). Die Intensität in diesem Fall auf die maximal auftretende, i.e. die Intensität einer reinen Ga-Säule, normiert und wie zuvor farbkodiert dargestellt. Simulierte und experimentelle Intensitätsprofile an Position A (d) und B (e) (Simulationsparameter siehe Text, # 15578).

Im Folgenden soll die beobachtete Durchmischung quantitativ für die beiden verwendeten Substrate (exakt bzw. 2° Fehlorientierung) ausgewertet werden. Dies geschieht anhand von Kompositionskarten, in denen die HAADF-Intensität jeder Atomsäule in den Si-Gehalt in der jeweiligen Säule umgerechnet wird. Dafür werden erneut die unprozessierten, experimentellen Daten verwendet. Um den Einfluss von Bildfehlern zu minimieren, wird die Intensität einer Säule bestimmt, indem über einen Kreis um ihre jeweilige Position gemittelt wird. Die Positionen der Atomsäulen, wurde wie schon bei der vorherigen Betrachtung mit Subpixel-Genauigkeit mit Hilfe der Peak-Pairs Software bestimmt. Der Integrationsradius wird so gewählt, dass er dem halben Atomabstand eines Dumbbells entspricht. Bei dem hier verwendeten Sampling von 105 Pixel/nm sind dies in etwa 6 Pixel, was gleichbedeutend ist mit einer Mittelung über 113 Pixel. Wird der Radius zu

klein gewählt, ist der Einfluss des Rauschens sehr groß. Wird er hingegen zu groß gewählt, beeinflussen benachbarte Atome sich sehr stark. In den Simulationen zum Bestimmen der Probendicke und Komposition wurde dementsprechend über den gleichen Radius gemittelt.

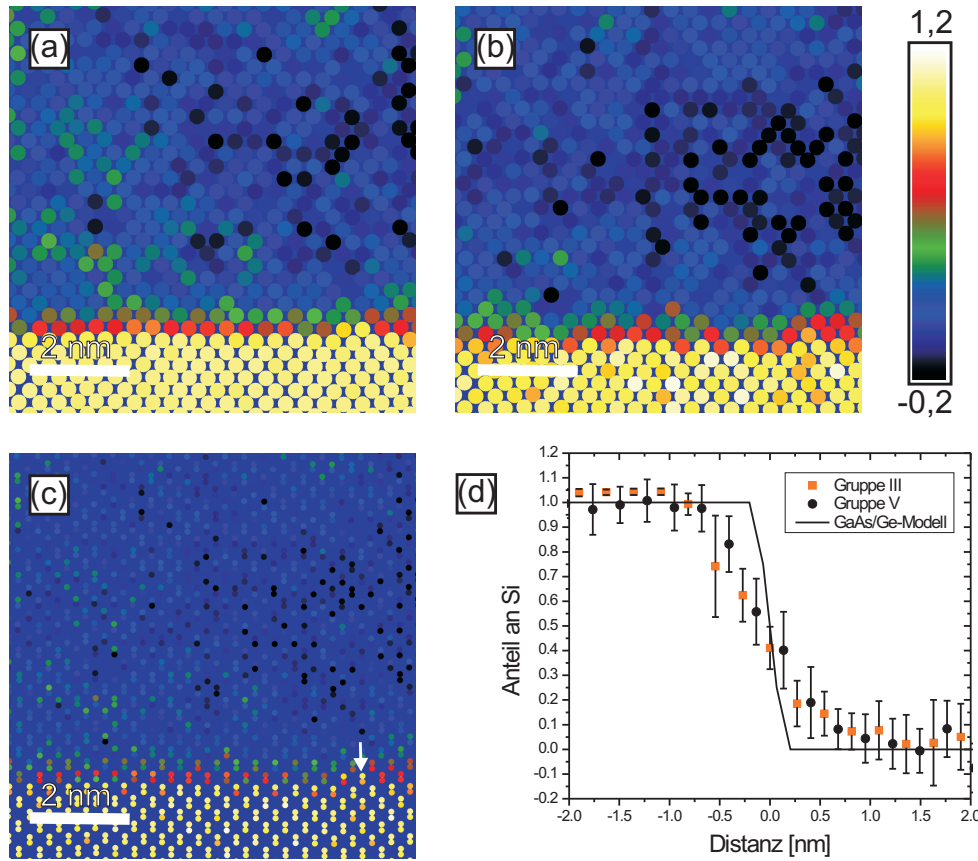


Abbildung 4.25: Kompositionskarte der Heterostruktur auf exaktem Substrat: Gruppe-III-Untergitter (a), Gruppe-V-Untergitter (b) und Kombination beider (c). Der Si-Gehalt ist jeweils farbkodiert dargestellt, so dass ein hoher Si-Gehalt durch gelb und ein niedriger durch schwarz repräsentiert wird. Die Mittelung des Si-Gehalts entlang der Grenzfläche ist in (d) dargestellt (# 15578).

Die so gewonnenen Kompositionskarten für die GaP-Schicht auf exaktem Substrat sind in Abbildung 4.25 zu finden. Als Ausgang diente die HAADF-Aufnahme in $[110]$ -Betrachtungsrichtung (4.23). Die Gruppe-III- und Gruppe-V-Untergitter sind getrennt voneinander ((a) bzw. (b)) und in Kombination in (c) ausgewertet. Der Si-Anteil in der jeweiligen Atomsäule ist farbkodiert dargestellt. Aufgrund des Rauschens in den experimentellen HAADF-Aufnahmen kommen physikalisch nicht sinnvolle Kompositionswerte über 1 bzw. unter 0 zustande. Das Minimum und Maximum dieser Kompositionskarte liegen bei -0,38 bzw. 1,16. Beide Extremwerte befinden sich auf dem Gruppe-V Untergit-

ter, dessen Auswertung aufgrund der Dicke der Probe mit dem größten Fehler behaftet ist (vgl. Abschnitt 4.1).

Horizontal sind innerhalb einer Atomlage geringe Fluktuationen der Zusammensetzung erkennbar, sowie eine Si-Insel im GaP (markiert durch Pfeil), die in der ursprünglichen HAADF-Aufnahme (Abb. 4.23) nicht ohne weiteres sichtbar war. Bei Betrachtung entlang der Wachstumsrichtung ist ein monoton sinkender Verlauf des Si-Gehalts erkennbar. Jeweils drei Gruppe-III- und drei Gruppe-V-Säulen an der Grenzfläche weichen signifikant von reinem Si bzw. reinem GaP ab. Dies wird deutlicher in dem gemittelten Profil in Abbildungsteil (d). Für dieses wurde die Komposition jeweils in einer Atomlage senkrecht zur Grenzfläche gemittelt. Als Fehlerbalken ist die Standardabweichung innerhalb einer Atomlage aufgetragen, die wie zu erwarten auf dem Gruppe-V-Untergitter deutlich höhere Werte annimmt als auf dem Gruppe-III-Gitter. Jeder Datenpunkt entspricht also der Mittelung über ein Volumen von etwa 10 nm^3 (23 Atomsäulen in einer Lage, $0,01 \text{ nm}^2$ pro Atomsäule, 44 nm Probendicke). Als Referenz wurde das Modell analog zur ladungsneutralen GaAs/Ge-Grenzfläche nach [14] aufgetragen, dass von zwei Monolagen Durchmischung ausgeht. Die beiden Kurven für Modell und Experiment wurden so gegeneinander ausgerichtet, dass die beiden Grenzflächen bei $x=0$ liegen. Dafür wurde die Position mit 50% Si-Gehalt als Grenzflächenmitte definiert. Die experimentellen Werte weichen deutlich von dem einfachen Modell ab. GaP und Si zeigen also mehr Durchmischung als von der Forderung von Ladungsneutralität zu erwarten wäre.

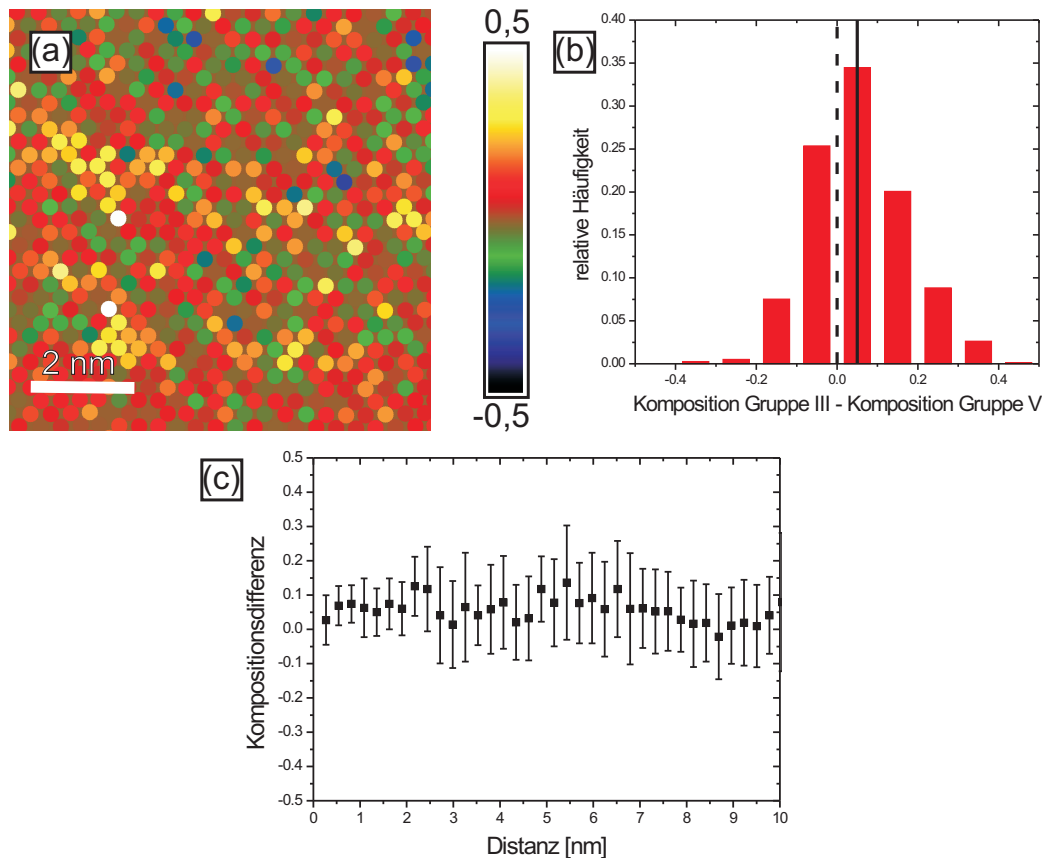


Abbildung 4.26: Differenz des Si-Gehalts der beiden Untergitter: Ortsaufgelöste Karte (a), Histogramm der Differenz (b) und Mittelung entlang Grenzfläche (c). Die verwendete Farbskala repräsentiert in diesem Fall die Differenz des Si-Gehalts im Gruppe-III- und V-Untergitter. Positive Werte (gelb) bedeuten demnach einen Überschuss von Si auf dem Gruppe-III-Gitter, wohingegen negative Werte (schwarz) durch einen Überschuss auf dem Gruppe-V-Gitter zustande kommen (# 15578).

Um zu untersuchen, ob sich die Durchmischung auf den beiden Untergittern unterscheidet, wurde jeweils die Differenz des Si-Gehaltes am Gruppe-III- und Gruppe-V-Platze eines Dumbbells berechnet und wiederum in Form einer Karte dargestellt (Abb. 4.26 (a)). In dieser Karte ist keine systematische Anordnung erkennbar, die Werte scheinen zufällig verteilt. Eine Mittelung der Differenz entlang der Grenzfläche (dargestellt in (c)), analog zu den Kompositionskarten, zeigt keine Systematik, lediglich die Erhöhung der Fehlerbalken beim Übergang von Si zu GaP ist erkennbar. Zur statistischen Auswertung ist ein Histogramm der Differenzwerte in Abbildungsteil (b) zu finden. Dieses spiegelt in guter Näherung eine Normalverteilung wider, deren Mittelwert 0,05 beträgt (markiert mit durchgezogener Linie). Das legt nahe, dass auf dem Gruppe-III-Gitter ein größerer Anteil an Si zu finden ist und somit eher Ga durch Si ersetzt wird als P. Allerdings ist hier erneut zu bedenken, dass die Auswertung der Phosphorsäulen ungenauer ist und systematisch

zu kleine Werte liefern könnte.

Zum Vergleich sind in Abbildung 4.27 die HAADF-Aufnahmen der Heterostruktur auf fehlorientiertem Substrat dargestellt. Die Betrachtungsrichtung ist die $[\bar{1}10]$ -Richtung, entlang der Stufen. In Übereinstimmung mit den CBED-Messungen (Abschnitt 4.2.3) zeigt der GaP-Kristall Ga-Polarität in dieser Richtung, also die umgekehrte Polarität wie GaP-Schichten auf exaktem Substrat. Zudem sind Stufen an der Grenzfläche vorhanden. In Abbildungsteil (a) ist vom linken zum rechten Rand der Aufnahme eine doppelte Si-Stufe deutlich erkennbar (markiert durch gestrichelte Linien). An anderen Stellen auf der Probe sind hingegen deutlich Einzelstufen erkennbar, die in der Bildung einer APD resultieren (b). Die vermutliche Stufenstruktur und der Verlauf der APB sind jeweils durch gestrichelte Linien angedeutet. Anhand der HAADF-Aufnahmen ist also nicht eindeutig ersichtlich ob der Si-Puffer des fehlorientierten Substrates doppelt- oder einfach-gestuft ist. Ausgehend der LEED- und Dunkelfeld-Messungen (Abschnitt 4.2.2 bzw. 4.2.3) ist anzunehmen, dass der Puffer vorwiegend aus monoatomaren Stufen besteht. Die zugehörigen Intensitätsprofile entlang der Atomreihen, parallel zur Grenzfläche (c) und (d) verdeutlichen die Präsenz der Stufen. Im Grenzflächenbereich steigt die Intensität vom linken zum rechten Bildrand hin an. Wie schon zuvor beobachtet, sind die Intensitätsschwankungen innerhalb der Atomlagen an der Grenzfläche größer als in Atomlagen abseits der Grenzfläche, was für eine dort auftretende Durchmischung spricht. Zudem ist die in (b) beobachtete APD in den Intensitätsprofilen (d) deutlich anhand eines Einbruchs der Intensität erkennbar.

Für das Si:Ga-Intensitätsverhältnis ergeben sich Werte von $0,29 \pm 7,6\%$ (a) und $0,43 \pm 10\%$, woraus sich Probendicken von 20 ± 2 nm bzw. 50 ± 5 nm ergeben. Die in (a) untersuchte Probenstelle sollte also ausreichend dünn sein, um die Komposition beider Untergitter auszuwerten, weswegen sie im Folgenden weiter betrachtet wird. Zudem würde die in (b) auftretende APD die Auswertung der Komposition behindern.

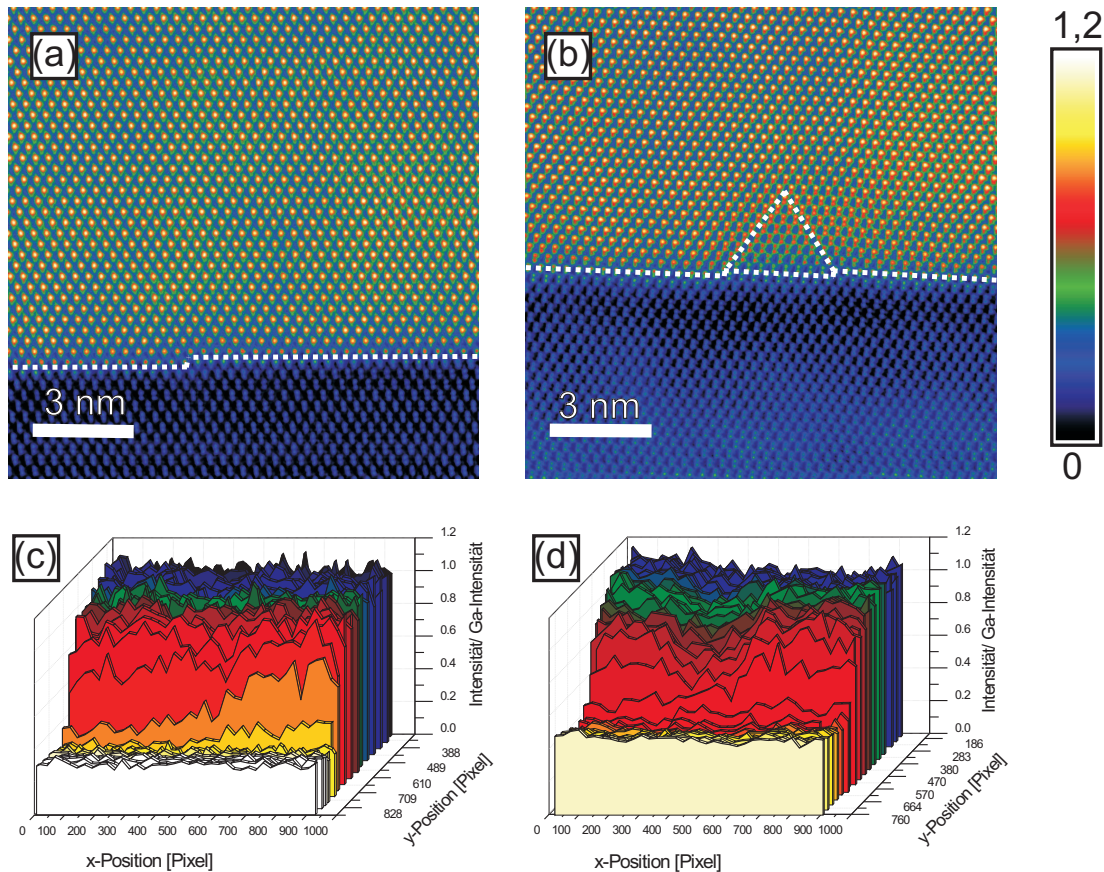


Abbildung 4.27: HAADF-Aufnahmen der Heterostruktur auf fehlorientiertem Substrat in $[\bar{1}10]$ -Betrachtungsrichtung (a) und (b). Die gemessene HAADF-Intensität ist wieder auf die einer Ga-Säule normiert und farbkodiert dargestellt, so dass hohe Intensität durch gelb und niedrige Intensität durch schwarz repräsentiert wird. Abbildungsteile (c) und (d) zeigen die zugehörigen Intensitätsprofile jeweils entlang einer Atomreihe parallel zur Grenzfläche (# 15811).

Die entsprechenden Auswertungen für die in (a) gezeigte Probenstelle sind in Abbildung 4.28 zu finden. Wobei wiederum der Anteil des Si auf dem Gruppe-III-Gitter (a), dem Gruppe-V-Gitter (b) und in der Überlagerung beider Gitter in (c) farbkodiert dargestellt ist. Die Stufen, die bereits in der HAADF-Aufnahme erkennbar waren, sind nun noch besser erkennbar. Als Anhaltspunkt dafür wurde eine Linie bei etwa 50% Si-Gehalt in (c) eingezeichnet. In den gemittelten Si-Profilen (d) zeigt sich das gleiche Durchmischungsverhalten wie schon auf dem exakten Substrat. Da trotz der Verwendung eines anderen Substrates das gleiche Verhalten beobachtet wird, scheint es sich um eine grundlegende Eigenschaft der Grenzfläche zu handeln. Die Struktur der Grenzfläche wird festgelegt durch das Wechselspiel zwischen Ladungsverteilung, Verspannung den Nukleationsbedingungen.

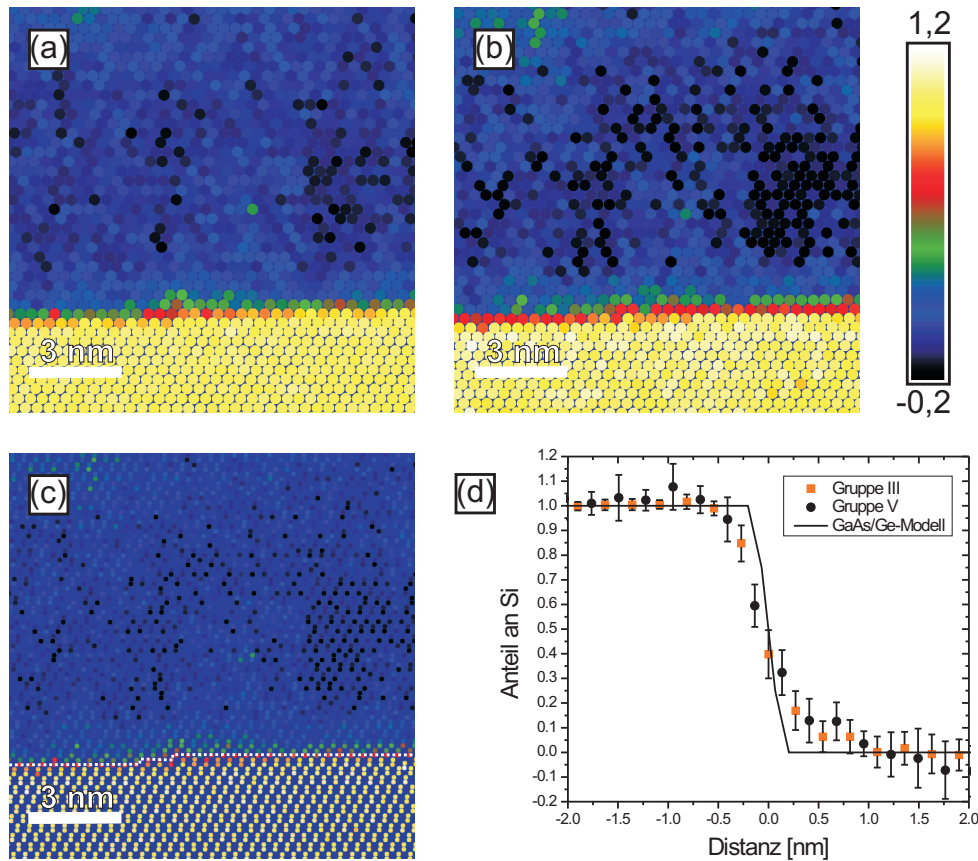


Abbildung 4.28: Kompositionskarte der Heterostruktur auf fehlorientiertem Substrat: Gruppe-III-Untergitter (a), Gruppe-V-Untergitter (b) und Kombination beider (c). Der Si-Gehalt ist jeweils farbkodiert dargestellt, so dass ein hoher Si-Gehalt durch gelb und ein niedriger durch schwarz repräsentiert wird. Die Mittelung des Si-Gehalts entlang Grenzfläche ist in (d) gezeigt (# 15811).

Da im Falle der dünnen Probe die Auswertung der einzelnen Gitter weniger fehlerbehaftet ist, ist es sinnvoll erneut die Differenz zu betrachten. Daher ist die Karte der Differenz der Si-Gehalte in Abbildung 4.29 (a) farbkodiert dargestellt. Bis auf eine Atomlage an der Grenzfläche ist keine systematische Anordnung erkennbar. Dies wird noch deutlicher in dem Profil der Differenz (c), das durch die Mittelung entlang der Grenzfläche gewonnen wurde. In der Lage an der Grenzfläche befinden sich bis zu 20% weniger Si in der Gruppe-III-Säule als in der vorherigen Gruppe-V-Säule. Diese Lage stellt den Übergang von reinem Si hin zur ersten Lage, die Ga enthält, dar. Im Histogramm der Differenz (b) wird deutlich, dass ansonsten kein signifikanter Unterschied zwischen der Komposition auf Gruppe-III- und V-Untergitter besteht. Der Mittelwert der Verteilung liegt bei -0,007 und die Standardabweichung ist mit 0,09 um 20% geringer im Vergleich zur dickeren Probe.

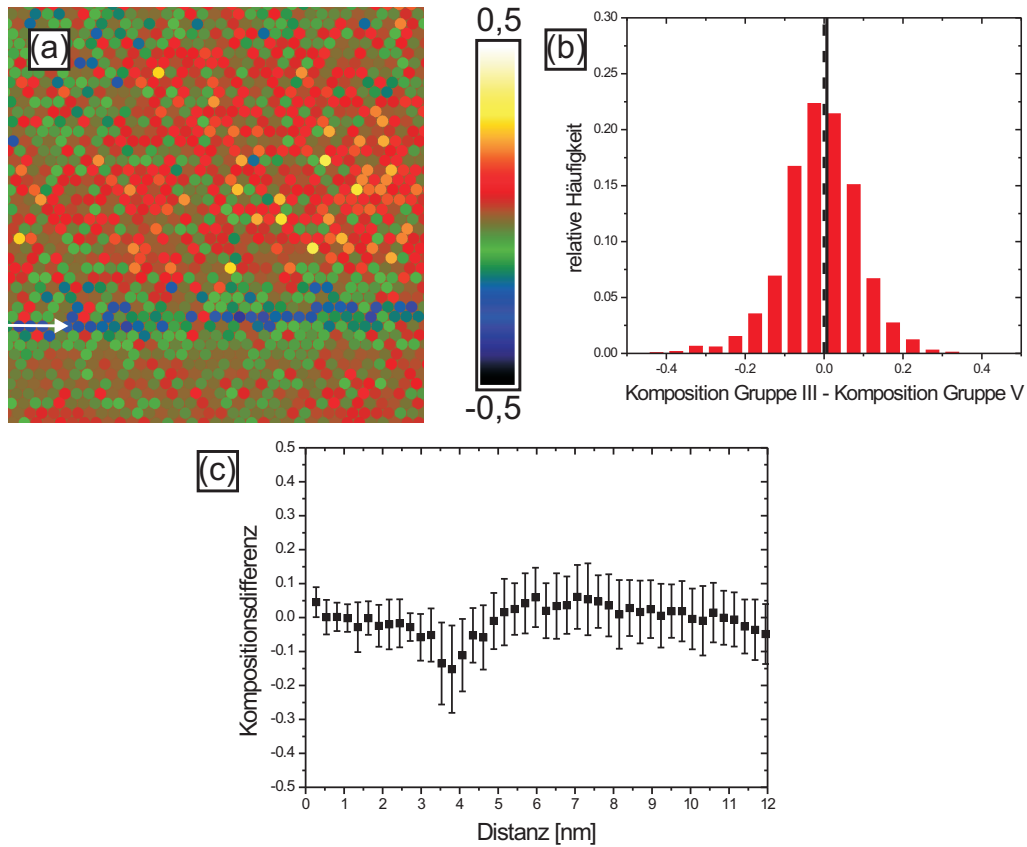


Abbildung 4.29: Differenz des Si-Gehalts der beiden Untergitter: Ortsaufgelöste Karte (a), Histogramm der Differenz (b) und Mittelung entlang Grenzfläche (c). Die verwendete Farbskala repräsentiert die Differenz des Si-Gehalts im Gruppe-III- und V-Untergitter. Positive Werte (gelb) bedeuten demnach einen Überschuss von Si auf dem Gruppe-III-Gitter, wohingegen negative Werte (schwarz) durch einen Überschuss auf dem Gruppe-V-Gitter zustande kommen (# 15811).

Die bisher präsentierten HAADF-Daten, die am FEI Titan Mikroskop gemessen wurden, weisen darauf hin, dass die experimentellen Bedingungen noch nicht optimal gewählt wurden. Zum einen fällt in experimentellen Intensitätsprofilen in Abbildung 4.24 (d) und (e) jeweils ein zusätzliches Intensitätsmaximum zwischen den Atomsäulen auf (exemplarisch markiert durch roten Pfeil). Diese sind, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, höchstwahrscheinlich auf einen nicht idealen Elektronenstrahl zurückzuführen [71]. Zum anderen sind die untersuchten Probenstellen mit bis zu 50 nm relativ dick. Das erschwert die Auswertung der Komposition, insbesondere auf dem Gruppe-V-Untergitter, wie in Abschnitt 4.1 gezeigt. Während der Messungen zeigte sich, dass dünnere Probenbereiche sehr schnell durch den einfallenden Elektronenstrahl zerstört werden. Die Amorphisierung der Probe unter dem Elektronenstrahl ist in diesem Fall vermutlich über den sogenannten *knock-on damage* zu verstehen. Bei diesem Prozess werden durch die einfallenden Elektronen

Probenatome aus ihrem kristallinen Verbund versetzt. Die typische Energie, die benötigt wird um beispielsweise ein Si-Atom zu versetzen, liegt zwischen 11 eV und 30 eV [79]. Bei der verwendeten Beschleunigungsspannung von 300 kV können jedoch bis zu 32 eV auf ein Si-Atom übertragen werden [80]. Bei 200 kV sind es hingegen nur etwa 20 eV [80], was den knock-on damage deutlich reduzieren würde. Trotz der nicht optimalen experimentellen Bedingungen ist eine gute Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment zu beobachten. Es empfiehlt sich aber der Übergang zu einem Mikroskop mit geringerer Beschleunigungsspannung, da damit auch die besonders interessanten, dünneren Probenstellen untersucht werden können und das Signal:Rausch-Verhältnis durch die mögliche, längere Rasterzeit verbessert werden kann.

Eine HAADF-Aufnahme, die mit einem C_S -korrigierten JEOL 2200FS bei 200 kV aufgenommen wurde, ist in Abbildung 4.31 (a) gezeigt. Zum direkten Vergleich mit den Messungen bei 300 kV wurde ebenfalls eine Probe auf exaktem Substrat in [110]-Betrachtungsrichtung untersucht. Trotz vergleichbarem Strahldurchmesser von 0,12 nm (erneut volle Breite bei 1/e der Intensität) ist eine deutliche Verbesserung des Signal:Rausch-Verhältnisses zu beobachten. Dadurch ist noch deutlicher zu erkennen, dass der GaP-Kristall in dieser Richtung Ga-Polarität aufweist. Das Verhältnis von Si:Ga beträgt $0,22 \pm 14\%$ im ungestörten Bereichen, abseits der Grenzfläche, woraus sich eine Dicke von etwa 8 ± 1 nm ergibt. Die beobachtete Stelle ist also sehr dünn, daher sind auch Intensitätsfluktuationen entlang der Grenzfläche erkennbar, die durch die lokale Durchmischung zustande kommen. Diese Fluktuationen sind noch deutlicher in den Intensitätsprofilen (b) zu erkennen.

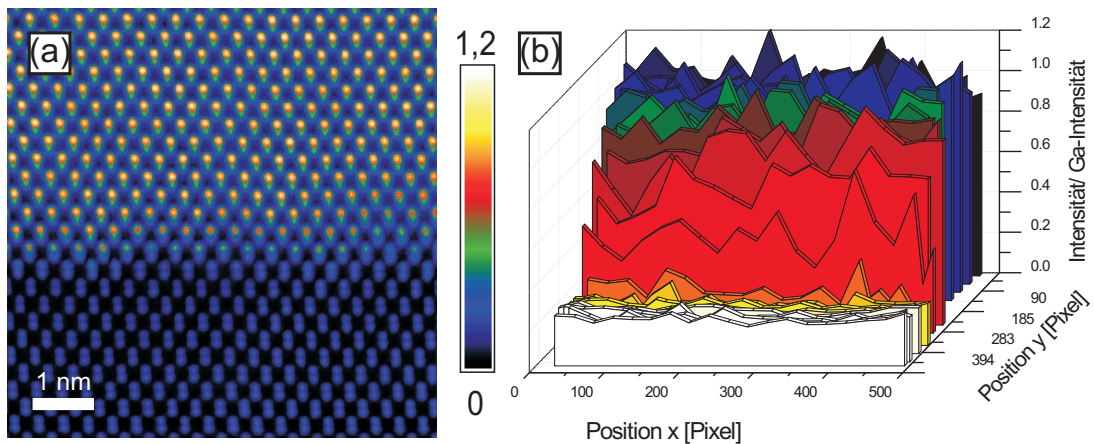


Abbildung 4.30: HAADF-Aufnahme der Heterostruktur auf exaktem Substrat bei 200 kV Beschleunigungsspannung (a). Die HAADF-Intensität ist wie bisher auf reines Ga-normiert und farbkodiert dargestellt. Intensitätsprofile entlang der Atomlagen parallel zur Grenzfläche sind in (b) dargestellt (# 15844).

Abbildung 4.31 zeigt den berechneten Si-Gehalt wiederum orts aufgelöst. Innerhalb einer Atomlage sind deutliche Unterschiede der Komposition erkennbar. In der zuvor betrachteten dickeren Probenstelle (4.25) konnten diese, aufgrund des größeren Probenvolumens, über das gemittelt wird, nicht beobachtet werden. In der dünnen Probe ist nun auch die Durchmischung senkrecht zur Grenzfläche deutlich erkennbar. Das gemittelte Si-Profil (d) zeigt wieder den gleichen Verlauf wie bei den bisherigen Messungen.

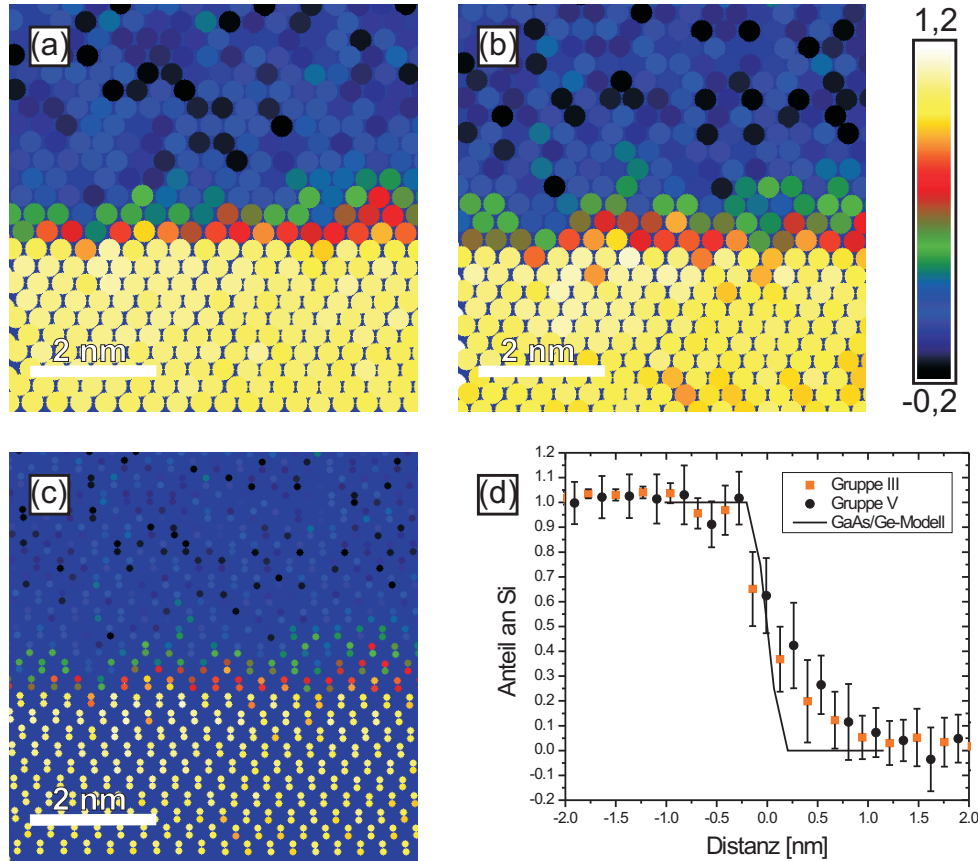


Abbildung 4.31: Kompositionskarte der Heterostruktur auf exaktem Substrat (200 kV Beschleunigungsspannung): Gruppe-III-Untergitter (a), Gruppe-V-Untergitter (b) und Kombination beider (c). Der Si-Gehalt ist jeweils farbkodiert dargestellt, so dass ein hoher Si-Gehalt durch gelb und ein niedriger durch schwarz repräsentiert wird. Die Mittelung des Si-Gehalts entlang Grenzfläche ist in (d) gezeigt (# 15844).

Die Differenzkarte beider Untergitter (Abb. 4.32) (a) zeigt erneut eine Ansammlung negativer Werte direkt an der Grenzfläche, was auch als schwach ausgeprägtes Minimum im gemittelten Profil (c) erkennbar ist. Das legt nahe, dass in dieser Lage tatsächlich mehr Si in der P-Säule als in der benachbarten Ga-Säule vorhanden ist. Über die gesamte Aufnahme betrachtet, zeigt das Histogramm erneut keinen systematischen Unterschied.

Der Mittelwert beträgt 0,01 und die Standardabweichung von 0,1 ist vergleichbar mit den vorherigen Daten.

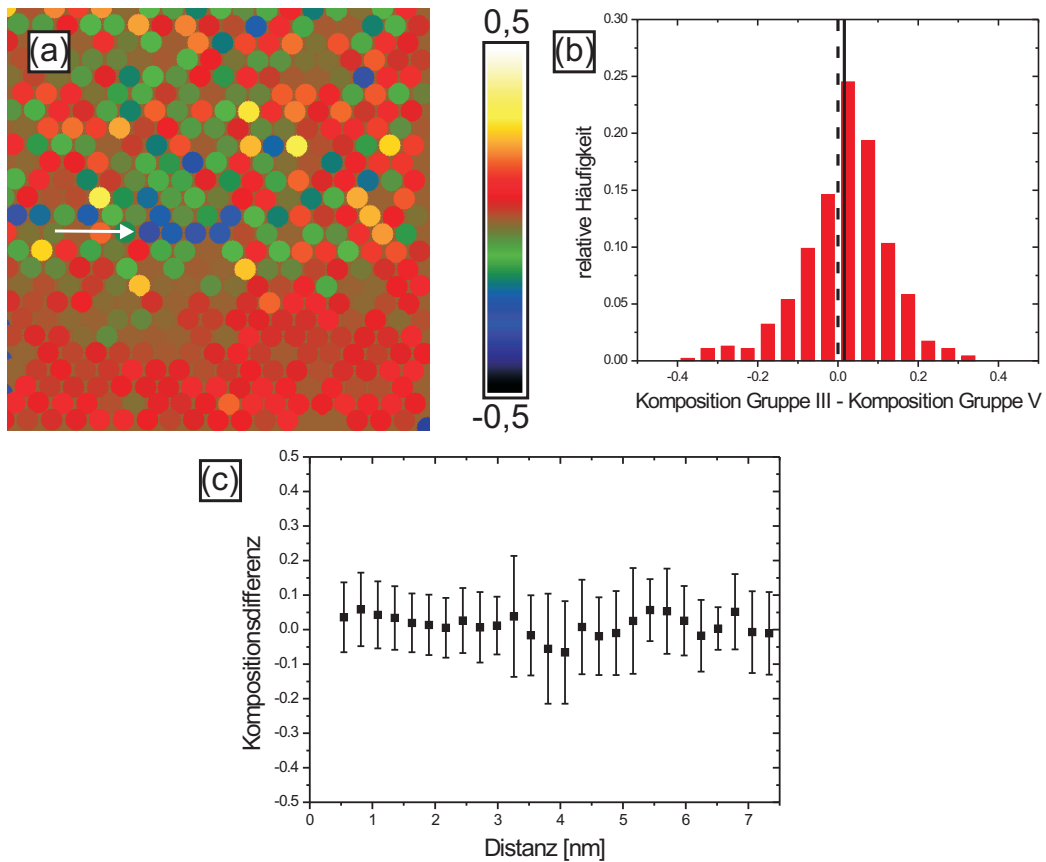


Abbildung 4.32: Differenz des Si-Gehalts der beiden Untergitter: Ortsaufgelöste Karte (a), Histogramm der Differenz (b) und Mittelung entlang Grenzfläche (c). Die verwendete Farbskala repräsentiert in diesem Fall die Differenz des Si-Gehalts im Gruppe-III- und V-Untergitter. Positive Werte (gelb) bedeuten demnach einen Überschuss von Si auf dem Gruppe-III-Gitter, wohingegen negative Werte (schwarz) durch einen Überschuss auf dem Gruppe-V-Gitter zustande kommen (# 15844).

Die Proben auf verschiedenen Substraten zeigen, auch bei Betrachtung mit unterschiedlichen Mikroskopen, das gleiche Durchmischungsverhalten. Es handelt sich demnach um eine grundlegende Eigenschaft der GaP/Si-Grenzfläche. Mittels hochauflöster HAADF gelingt es also, die intrinsische Struktur der Grenzfläche abzubilden.

4.2.5 Struktur der Grenzfläche

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der einzelnen Messungen zusammengefasst und kombiniert werden, so dass ein umfassendes Bild der GaP/Si-Grenzfläche entsteht. Da-

bei wird, wie bisher, zwischen den Schichten auf exaktem und fehlorientiertem Substrat unterschieden.

Der Si-Puffer auf exaktem Substrat zeigt die klare Dominanz der A-artigen Rekonstruktion, in der die Si-Dimere auf der Oberfläche senkrecht zu den Stufenkanten orientiert sind. Dies ist äußerst unerwartet, da die eine Abfolge von alternierenden S_A - und S_B -Stufen die geringste Formierungsenergie aufweist [43] und für reines Si auch mittels Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM) beobachtet werden kann [81–83]. Die Dominanz der Typ-A Terrassen, die in den Proben, die in dieser Arbeit untersucht werden, beobachtet wird, liegt vermutlich in den verwendeten Wachstums- und Ausheizbedingungen begründet. Durch den hohen H_2 -Druck wird die anisotrope Mobilität eines Adatoms für die beiden Dimer-Orientierungen verstärkt, so dass eine der (1x2)-Domänen gegenüber der anderen bevorzugt wird.

Die TEM-Messungen an GaP/Si-Heterostrukturen zeigen bei fester Durchstrahlrichtung die klare Dominanz einer Polarität des GaP. Zudem ist erkennbar, dass die APD-Verteilung in der GaP-Schicht exakt der Stufenverteilung des Si-Puffers entspricht. Aus einer vorgegebenen Oberflächenrekonstruktion des Si folgt demnach immer eine bestimmte Phase des GaP. Mittels Dunkelfeld-Messungen an Aufsichtsproben konnte ein Verhältnis von Typ-A zu Typ-B Terrassen von 5:1 bestimmt werden. Aufgrund der Größe der jeweiligen Sonde, konnte der Typ-B Anteil nicht quantitativ mittels LEED bzw. AFM bestimmt werden. Die stets gleiche Polarität spricht für eine klare Bindungspräferenz an der Grenzfläche. Wird die, bei Durchstrahlrichtung parallel zu den Si-Stufen, bestimmte P-Polarität bis zur Grenzfläche erweitert und die Typ-A Dimerorientierung des Si angenommen, folgt eine Ga-reiche Grenzfläche. Die Dominanz der Ga-Si-Bindungen ist unerwartet, da das III/V-Wachstum mit einem fünfsekündigen Vorlauf des P-Prekursors (TBP) gestartet wurde. Bei niedriger Nukleationstemperatur und gepulstem Wachstum bewirken auch eine Veränderung dieser Vorlaufzeit oder sogar der Vorlauf des Ga-Prekursors (TeGa) keine Umkehr der beobachteten Polarität.

Die Si-Oberfläche ist durch das Puffer-Wachstum und das anschließende Abkühlen in Wasserstoffumgebung größtenteils hydriert [84]. Bei der verwendeten niedrigen Nukleationstemperatur von 450°C ist das TPB thermisch nicht zerlegt [70], so dass es als vollständiges Molekül an der Si-Oberfläche ankommt und dort vermutlich nur physisorbiert wird, ohne dass kovalente P-Si-Bindungen sich ausbilden. TEGa hingegen ist bei 450° zu einem gewissen Anteil zerlegt, so dass sich im folgenden Puls Ga-Si-Bindungen bilden können. Unter der Anwesenheit von TEGa, könnte auch das TBP in einer katalytischen Reaktion zerlegt werden und kristalline Bindungen gebildet werden. Von ähnlichen katalytischen Reaktionen wurde bereits für Tertiärbuthylarsin (TBAs) in Anwesenheit von TEGa berichtet [70]. Die Stapelsequenz an der Grenzfläche ist also Si-Ga-P und damit stellt sich die beobachtete Polarität ein. Um diese zu ändern, müsste die Bildung von

Si-P-Bindungen begünstigt werden. Ob dies möglich ist soll in Abschnitt 4.2.6 untersucht werden.

Die Polarität stellt sich also auf großer Längenskala (über den gesamten Wafer) durch Bindungspräferenz an der Grenzfläche bzw. durch die Zerlegungscharakteristik der verwendeten Prekursoren ein. Zusätzlich legen die verschiedenen Messungen die Anwesenheit von Durchmischung auf einer kleineren Skala nahe, so dass das gezeigte Modell (Abb. 4.19) nur eine einfache Näherung darstellt und die reale Grenzfläche komplexer ist. So zeigt die durch Ätzen freigelegte Grenzfläche eine erhöhte Rauigkeit im Vergleich zum Si-Puffer vor dem Aufwachsen des GaP. Mittels HAADF-Messungen konnten quantitative Aussagen über diese Durchmischung getroffen werden. Etwa drei Lagen GaP (drei Ga-Säulen und drei P-Säulen) an der Grenzfläche enthalten einen signifikanten Anteil Si. Bis auf eine Monolage an der Grenzfläche ist kein Unterschied des inkorporierten Si-Anteils zwischen den Gruppe-III- und Gruppe-V-Untergitter erkennbar. Der bestimmte Durchmischungsbereich ist deutlich größer als vom simplen Modell für GaAs auf Ge zu erwarten wäre [14].

Für das GaP/Si-System existieren keine solchen theoretischen Vorhersagen, daher wurden Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT-Rechnungen) für verschiedene Grenzflächenkonfigurationen durchgeführt [85]. Diese Rechnungen zeigen, dass die Formation einer Grenzfläche mit sieben Monolagen Durchmischung energetisch besonders günstig ist. Das wird in der Auftragung der relativen Energie gegen die Anzahl der durchmischten Lagen erkennbar (Abb. 4.33 (a)). Das Kristallmodell einer der energetisch günstigsten Grenzflächenkonfigurationen ist in Abbildung 4.33 (b) dargestellt. Diese sieben Monolagen Durchmischung decken sich sehr gut mit dem experimentell beobachteten Wert von sechs Monolagen, insbesondere wenn berücksichtigt wird, dass aufgrund des geringen Unterschieds in der Kernladungszahl, P und Si ähnliche HAADF-Intensitäten aufweisen. Daher ist es experimentell schwierig eine Monolage, die geringe Mengen Si enthält, wie sie beispielsweise in Lage VII des Modells auftritt, von einer reinen P-Lage zu unterscheiden. Das Modell zeigt eine dreieckige Anordnung der Si-Atome im Durchmischungsbereich der Grenzfläche. Eine solche Anordnung sorgt für eine Minimierung der Verspannung an der Grenzfläche, welche den DFT-Rechnungen zufolge einen großen Einfluss auf deren Energie hat. Hinweise auf das Vorhandensein dieser Si-Dreiecke sind auch in HAADF-Aufnahmen von besonders dünnen Probenbereichen erkennbar (vgl. zum Beispiel Abb. 4.30).

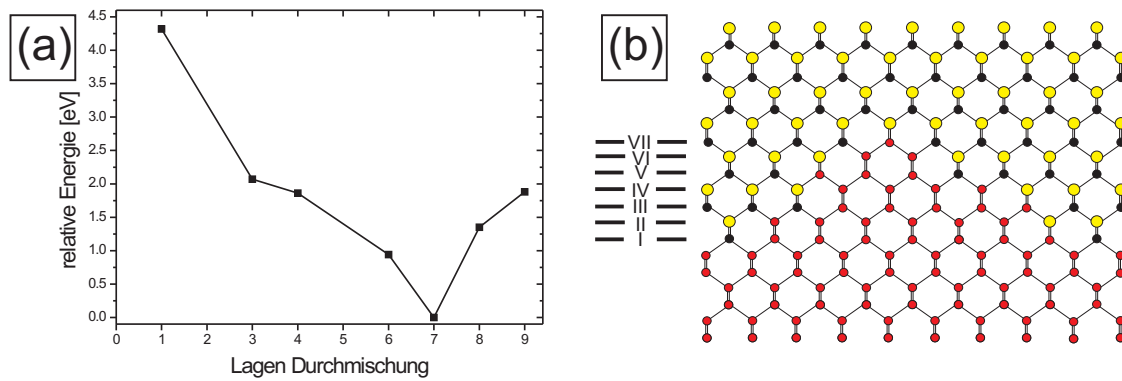


Abbildung 4.33: Mittels Dichtefunktionaltheorie berechnete relative Grenzflächenenergie in Abhängigkeit der Anzahl der durchmischten Lagen (a). Kristallmodell einer der energetisch günstigsten Grenzflächenkonfigurationen mit sieben Monolagen Durchmischung (b). (Si-Atome sind in rot, Ga- und P-Atome in gelb bzw. schwarz dargestellt.)

Die Si-Puffer auf 2° -fehlorientiertem Substrat zeigen keine Doppelstufen, obwohl die Bildung von D_B -Stufen für höhere Fehlorientierungen energetisch bevorzugt ist [86]. Die AFM- und LEED-Messungen legen jedoch die Präsenz von Typ-A und Typ-B Monostufen mit etwa gleichem Anteil an der Oberfläche nahe. Dies kann erneut auf die verwendeten, H_2 -reichen, Ausheizbedingungen zurückgeführt werden. Durch diese wird, wie auf dem exaktem Substrat beobachtet, die Bildung von A-Terrassen begünstigt. Es herrscht also Konkurrenz zwischen der Bildung von B-Terrassen, die aufgrund der Fehlorientierung begünstigt wird, und der Bildung von A-Terrassen, welche aufgrund von anisotroper Oberflächendiffusivität begünstigt wird. Dies resultiert in der Bildung beider Terrassen-Typen mit etwa gleichem Anteil. Konventionelle TEM-Messungen an den GaP/Si-Strukturen zeigt dennoch eine klare Dominanz einer GaP-Polarität. Die mittels CBED bestimmte Ga-Polarität bei Betrachtung entlang der Stufen ist zudem umgekehrt wie auf dem exakten Substrat, was zunächst unerwartet ist. Da man davon ausgehen kann, dass bei diesem Substrat ebenfalls Ga-Si-Bindungen an der Grenzfläche dominieren, bedeutet das, dass die Ga-polare Phase des GaP auf der B-Terrasse sich gegen die P-polare Phase auf den A-Terrassen durchsetzt. Dies könnte darin begründet liegen, dass zuvor eine Überzahl dieser Terrassen auf der Si-Oberfläche vorhanden war. Das konnte jedoch nicht mit LEED bestätigt werden. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Ga-polare Phase schneller wächst als die P-polare. Das deckt sich mit der Beobachtung, dass die beobachteten APDs unter optimierten Wachstumsbedingungen stets im Ga-polaren Kristall annihilieren, wohingegen sie im P-polaren Kristall gerade nach oben auf $\{110\}$ -Ebenen verlaufen [16]. Dies ist sowohl in den Dunkelfeldaufnahmen (Abbildung 4.17) als auch in HAADF-Aufnahmen (Abb. 4.27 (b)) zu sehen.

Ein Grund dafür könnte sein, dass für auf der Oberfläche adsorbierte Atome wiederum anisotrope Mobilitäten für verschiedene Richtungen existieren. Unter den verwendeten P-reichen Wachstumsbedingungen (V/III-Verhältnis $\gg 1$) ist die Oberfläche P-terminiert und P-Dimere bilden sich aus [87], analog zu der Dimerisierung des Si-Puffers. Bei der bestimmten Polarität des GaP sind die P-Dimere parallel zu denen im Si ausgerichtet. Ein schnelleres GaP-Wachstum wird senkrecht zur Dimerorientierung beobachtet, was daran liegen könnte, dass adsorbierte Atome in dieser Richtung schneller diffundieren und zu einer geeigneten Inkorporationsstelle gelangen können.

Ein vereinfachtes Modell, das die beobachtete Polarität und die Stufenstruktur des Si-Puffers in Einklang bringt, ist in Abbildung 4.34 dargestellt. Die Oberfläche des Si-Puffers besteht aus alternierenden S_A - und S_B -Stufen, die Breite der Terrassen ist L ($\approx 3,6$ nm für 2° Fehlorientierung). Die Grenzfläche wird, wie beim exakten Substrat, von Ga-Si-Bindungen dominiert. Durch eine anisotrope Oberflächendiffusivität wächst das GaP auf der B-Terrasse schneller entlang der $[110]$ -Richtung. Das hat zur Folge, dass der P-polare Kristall auf der A-Terrasse „überwachsen“ wird und eine APD innerhalb des Ga-polaren Kristalls formt. In diesem Beispiel verlaufen die APBs vereinfacht auf P-reichen $\{111\}$ -Ebenen. Aus der Terrassenbreite L und dem Winkel von etwa 55° , den die $\{111\}$ -APBs mit der Grenzfläche einschließen, ergibt sich eine Höhe h der APDs von gerade einmal 2,5 nm, was erklärt, dass sie in den Dunkelfeldern nicht detektiert werden konnten. Die reale Form und Komposition der auftretenden APBs soll im Abschnitt 4.3 untersucht werden. Ist die APD vollständig geschlossen, wächst oberhalb davon nur GaP einer Polarität. Die neue Terrassenbreite beträgt $2L$ und auf der GaP-Oberfläche bilden sich Stufen doppelter Höhe (eine Lage Ga und eine Lage P).

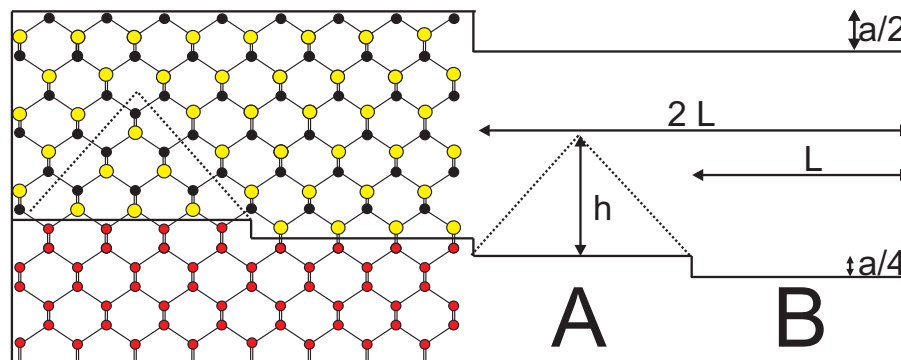


Abbildung 4.34: Modell der Polarität bei fehlorientiertem Substrat: Die Betrachtungsrichtung ist $[\bar{1}10]$, entlang der Stufen. (Si Atome sind in rot, Ga und P Atome in gelb bzw. schwarz dargestellt.)

Trotz der umgekehrten Polarität kann mittels STEM die gleiche Durchmischung an der Grenzfläche wie auf dem exaktem Substrat beobachtet werden. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die beobachtete Grenzflächenstruktur eine intrinsische Eigenschaft des

Materialsystems ist. Um dies weiter zu beweisen, soll im folgenden Abschnitt untersucht werden, ob die Struktur der Grenzfläche gezielt verändert werden kann.

4.2.6 Gezielte Veränderung der Grenzfläche

Da nun die Struktur der Grenzfläche für die optimierten Wachstumsbedingungen bekannt ist, soll im Folgenden untersucht werden, ob sie gezielt verändert werden kann. Wie die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, dominieren Ga-Si-Bindungen an der Grenzfläche, was höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass der P-Prekursor (TBP) bei der Wachstumstemperatur von 450°C nicht zerlegt ist. Oder aber durch die Wasserstoffterminierung der Si-Oberfläche keine freien Bindungsplätze zur Verfügung stehen. Um die Polarität der GaP-Schicht zu verändern, muss also die Bildung von P-Si-Bindungen begünstigt werden. Dies könnte durch Erhöhung der Wachstumstemperatur geschehen. Dafür wurde in den folgenden Experimenten eine Temperatur von 675°C gewählt, da bei dieser signifikante Mengen von TBP zerlegt sind [70] und gleichzeitig Wasserstoff von der Oberfläche desorbieren kann [84]. Höhere Temperaturen sind nicht wünschenswert, da bei Verwendung von TBP ab etwa 700°C ein deutlicher Anstieg des Kohlenstoff-Einbaus beobachtet wurde. Zudem wurde die Temperatur nur für den ersten TBP-Puls angehoben und im folgenden das Nukleationsschema der optimierten Nukleation beibehalten, da in vorherigen Experimenten oberhalb von 450°C keine zweidimensionale Nukleation erreicht werden konnte [45].

Die Menge TBP, die im ersten Puls angeboten wird, ist ein kritischer Parameter. Eine zu geringe Menge TBP genügt nicht, um die Polarität auf großer Skala umzukehren und führt lediglich zur Bildung zusätzlicher APDs in den Regionen, in denen P-Si-Bindungen dominieren. Zu viel TBP hingegen sättigt alle Si-Bindungen an der Oberfläche. Die P-Si-Bindungen sind aufgrund ihrer Stärke schwerer auszutauschen als Ga-Si-Bindungen, was die Bildung einer ladungsneutralen Grenzfläche verhindern könnte. Unter den üblicherweise verwendeten Bedingungen ist das GaP-Wachstum, aufgrund der inkongruenten Verdampfung, stets Gruppe-III limitiert, so dass ein Überschuss des Gruppe-V-Prekursors einfach desorbiert. Bei den hier angewendeten Bedingungen ist dies jedoch nicht mehr zwingend der Fall. Da die starken P-Si-Bindungen ein Abdampfen verhindern könnten. Um die richtige Menge zu finden, wurde der TBP-Druck im ersten Puls variiert.

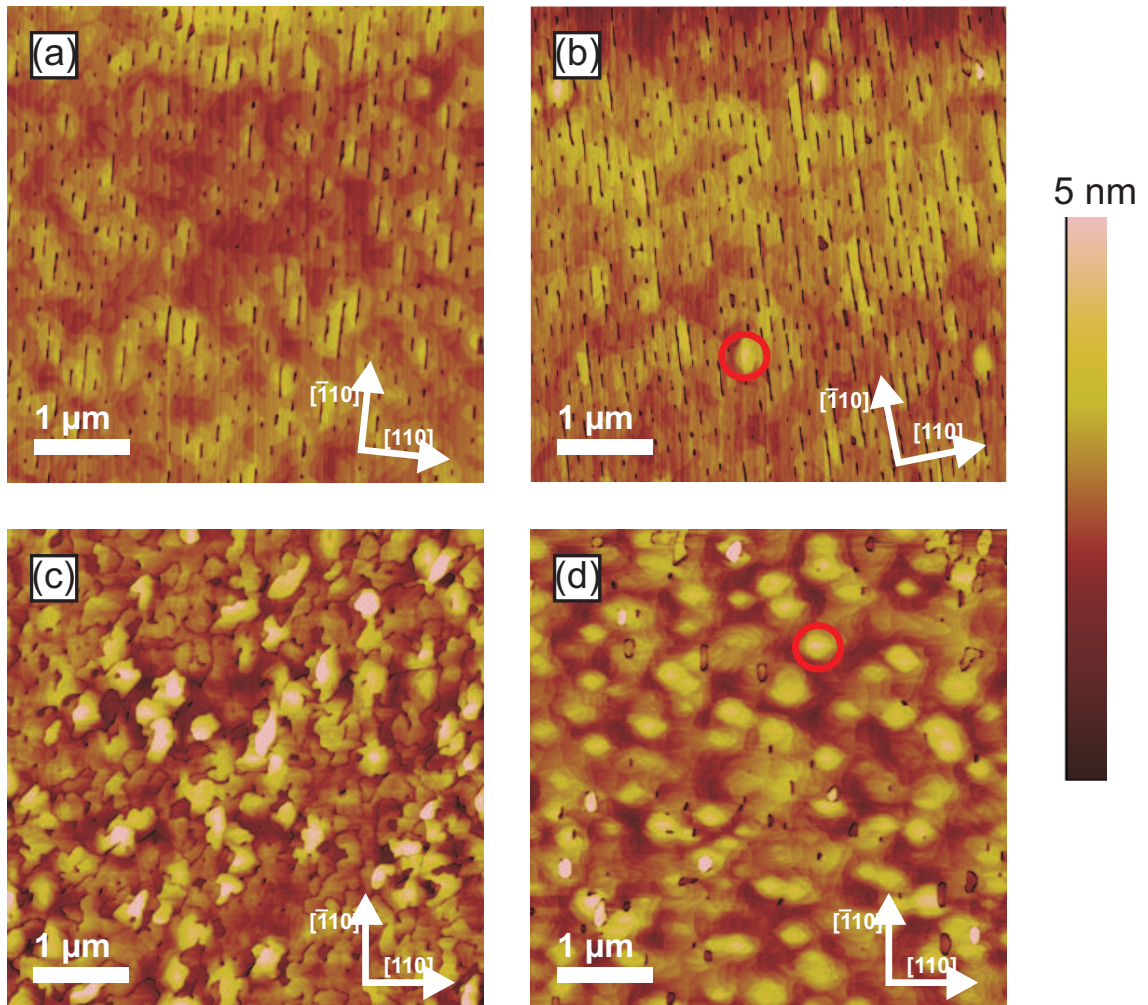


Abbildung 4.35: AFM-Aufnahmen der GaP-Oberfläche bei Variation des TBP-Drucks im ersten Puls während der Nukleation: optimierte Nukleation ohne Zugabe von TBP bei 675°C (a), $p_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ mbar (b), $p_2 = 6 \cdot 10^{-3}$ mbar (c) und $p_3 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar (d) (# 16009, # 16319, # 16447 und # 16518).

Abbildung 4.35 zeigt AFM-Aufnahmen der GaP-Oberflächen für vier verschiedene TBP-Drücke im ersten Puls. Nach dem ersten TBP-Puls bei 675°C wurden die GaP-Schichten, wie bei der optimalen Nukleation [45], im gepulsten Modus bei 450°C weiter nukleiert und schließlich bei 675°C kontinuierlich bis zu einer GaP-Schichtdicke von etwa 60 nm überwachsen. Als Referenz dient die Oberfläche der optimierten GaP/Si-Schicht (a), ohne Zugabe von TBP bei hoher Temperatur. Aufgrund von präferentielltem Abdampfen von Atomen an APBs, sind diese als Gräben sichtbar [87, 88]. Sie verlaufen parallel zu den Si-Stufen entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung. Die Präsenz der APBs bestätigt erneut die Anwesenheit einer vorgelagerten Monostufe auf dem Si-Puffer. Die leichte Rotation der Stufen gegen die Achse der Aufnahme ist auf eine systematische Verzerrung durch den Raster-

prozess bei der AFM zurückzuführen. Bei Zugabe von 2 s TBP bei einem Druck von $p_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ mbar zeigt sich keine signifikante Veränderung der Oberflächenmorphologie (b). Lediglich das vermehrte Auftreten elongierter Inseln (exemplarisch markiert durch roten Kreis) kann beobachtet werden. Die größere Ausdehnung entlang $[\bar{1}10]$ im Vergleich zu $[110]$ deutet erneut auf eine erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit in dieser Richtung hin. Wird der Druck auf $p_2 = 6 \cdot 10^{-3}$ mbar verdoppelt, offenbart das AFM zwei konkurrierende Phasen, die durch APBs voneinander getrennt sind (c). Der Anteil der einzelnen Phasen an der Oberfläche ist etwa gleich. Der Versuch die Polarität umzukehren scheint also zumindest teilweise gelungen zu sein. Eine weitere Verdoppelung des Druckes auf $p_3 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar führt zur deutlichen Dominanz einer der beiden Phasen. Lediglich ein kleiner Anteil der anderen Phase ist anhand der begrenzenden APBs sichtbar (d). Allerdings ist auch zu erkennen, dass die Oberflächenrauigkeit zunimmt und insbesondere die Anzahl der elongierten Inseln steigt (wiederum markiert durch roten Kreis). Sie könnten ein Hinweis auf eine dreidimensionale Nukleation sein. Diese könnte stattfinden, wenn die starken P-Si-Bindungen an der Grenzfläche nicht durch Ga-Si-Bindungen ersetzt werden können und so eine geladene Grenzfläche entsteht. Dabei ist zu beachten, dass das Querschnittsverhältnis der Inseln sich im Vergleich zu (b) gerade umgekehrt hat. Das legt nahe, dass sich die Polarität des GaP gedreht hat. Die zusätzliche Erhöhung des Druckes zeigte keine weitere Veränderung der Oberflächenmorphologie. Die beobachtete Änderung der Oberfläche bei Zugabe von TBP bei hoher Temperatur könnte auch durch eine Veränderung des unterliegenden Si-Puffers erklärt werden. Um dies auszuschließen wurde das aufgewachsene GaP mittels Königswasser selektiv entfernt und AFM-Messungen am freigelegten Puffer durchgeführt. Dieser zeigte keine Änderung der Morphologie im Vergleich zu den freigelegten Puffern der idealen GaP-Nukleation (vgl. Abschnitt 4.2.1).

Die AFM-Messungen legen also eine Änderung der Polarität nahe, um diese zu bestätigen sind TEM-Untersuchungen nötig. Abbildung 4.36 (a) zeigt eine polaritätsabhängige (002)-Dunkelfeldaufnahme der GaP-Schicht, die mit 2 s TBP bei einem Druck von $p_3 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar initiiert wurde. Die Betrachtungsrichtung ist $[110]$, senkrecht zu den Stufen des Si-Puffers. Im Vergleich zu den optimal nukleierten Schichten (vgl. Abb. 4.17) fällt die veränderte Form der APDs ins Auge. Diese sind nach etwa 30 nm geschlossen, so dass oberhalb davon nur eine Polarität vorherrscht. Sie sind damit deutlich kleiner als bei den zuvor betrachteten Strukturen, in denen sie durch die gesamte Schichtdicke von 60 nm verlaufen sind. Außerdem liegen die APBs vorwiegend auf $\{110\}$ -Ebenen, verlaufen also gerade nach oben durch die Schicht, im Gegensatz zu den zuvor bei gleicher Durchstrahlrichtung beobachteten $\{112\}$ -Ebenen. Ein geändertes Erscheinungsbild kann auch in der entsprechenden Dunkelfeldabbildung der $[\bar{1}10]$ -Betrachtungsrichtung (b) beobachtet werden. Die APDs annihilieren größtenteils auf $\{111\}$ -Ebenen anstatt wie zuvor

auf $\{110\}$ -Ebenen zu verlaufen. In beiden Richtungen ist jedoch eine erhöhte Dichte der APDs zu erkennen. Die Verteilung der APDs scheint unabhängig von der unterliegenden Stufenstruktur.

CBED-Messungen an einer geeigneten Stelle des GaP-Kristalls in $[110]$ -Betrachtungsrichtung zeigen destruktive Interferenz im (002) -Beugungsscheibchen 4.36 (c) und konstruktive Interferenz im $(00\bar{2})$ -Scheibchen (d). Daraus lässt sich folgern, dass die Hauptphase des GaP P-polar ist, also genau die umgekehrte Polarität aufweist, wie die Schichten ohne Zugabe von TBP bei hoher Temperatur (vgl. Abb. 4.18). Die CBED-Messungen für die orthogonale $[\bar{1}10]$ -Richtung zeigen passend dazu die umgekehrten Interferenzerscheinungen ((e) und (f)). Die Hauptpolarität des GaP konnte also auf großer Skala gedreht werden.

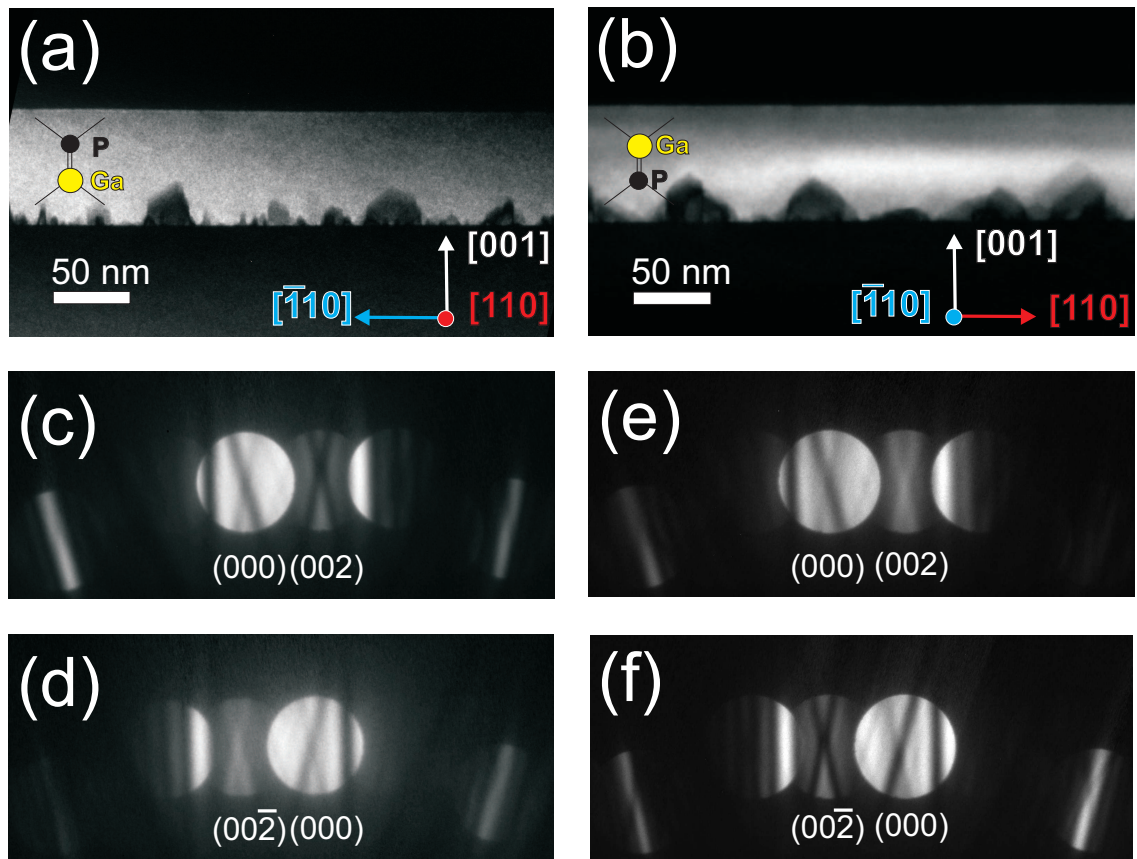


Abbildung 4.36: Konventionelles TEM an der veränderten Grenzfläche: polaritätssensitive (002) -Dunkelfelder in $[110]$ -Betrachtungsrichtung (a) und $[\bar{1}10]$ -Betrachtungsrichtung (b). Die CBED-Muster mit konstruktiver Interferenz im (002) -Reflex und destruktiver Interferenz im $(00\bar{2})$ -Reflex deuten auf einen Ga-polaren Kristall hin (# 16518).

Ein vereinfachtes Modell der Grenzfläche ist in Abbildung 4.37 dargestellt. Das Beibehalten der D_A -artigen Rekonstruktion des Si und die Änderung der Bindungspräferenz

führt zu eine P-reichen Grenzfläche im Kontrast zur zuvor Ga-reichen Grenzfläche (Abb. 4.19).

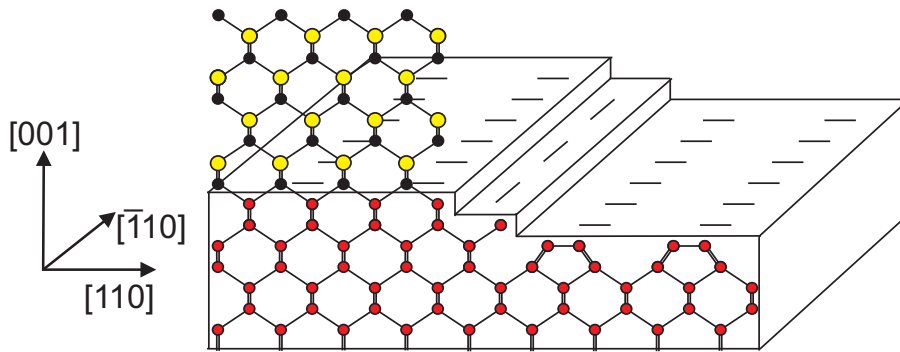


Abbildung 4.37: Vereinfachtes Grenzflächenmodell für D_A -rekonstruiertes Si und Ga-polares GaP. (Si-Atome sind in rot, Ga- und P-Atome in gelb bzw. schwarz dargestellt.)

Die Umkehr der Polarität des GaP führt demnach zur Verringerung der APD-Größe. Das könnte darin begründet liegen, dass die monoatomaren Stufen auf dem Si-Puffer, an denen die APDs entstehen, eine anisotrope Form haben. Über die Größe der APDs in Dunkelfeldabbildungen der ideal nukleierten Probe (Abb. 4.17) kann die Ausdehnung der Monostufen in $[\bar{1}10]$ -Richtung zu einigen 100 nm abgeschätzt werden, wohingegen sie in $[110]$ -Richtung nur wenige 10 nm messen. Zusätzlich zu der Anisotropie des Si-Puffers zeigen auch die beobachteten APDs ein richtungsabhängiges Verhalten. Sie knicken stets in der Ga-polaren Richtung ab und laufen in der P-polaren gerade nach oben [16]. Durch die Umkehr der Polarität knicken sie nun in der Richtung ab, in der die unterliegenden Monostufen die geringere Ausdehnung besitzen. Dadurch verringert sich entsprechend auch die Höhe der APDs. Dies würde sich positiv auf die Effizienz eines fertigen Bauelements auswirken, da durch die geringere Anzahl falscher Bindungen auch die induzierte Ladung reduziert wird. Allerdings wirkt die erhöhte Dichte der APDs diesem Effekt wieder entgegen. Die Zunahme der APD-Anzahl könnte darin begründet liegen, dass nicht die richtige Menge an P angeboten wurde. In den Bereichen, in denen Ga-Si-Bindungen noch dominieren, könnten sich die zusätzlichen APDs bilden. Ein abermals erhöhtes TBP-Angebot zeigte jedoch keine Änderung der Struktur. Das könnte damit zusammenhängen, dass die Bedeckung der Grenzfläche mit P temperaturabhängig ist. Röntgenphotoelektronenspektroskopie- (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) und Augerelektronenspektroskopie- (AES-) Experimente auf reinem Si zeigen eine solche Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Phosphin (PH_3) [89, 90]. Diese soll im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Für niedrige Temperaturen chemisorbiert das Phosphin unzerlegt an der Si-Oberfläche. Durch Ausheizen bei 200°C bis 400°C kann das PH_3 zerlegt werden, so dass sich drei Monohydridbindungen und eine kovalente P-Si Bindung ausbilden. Es werden also vier Si-Atome an der Oberfläche benötigt um ein zerlegtes PH_3 aufzunehmen, das erklärt, dass eine Phos-

phorbedeckung von etwa 25% an der Oberfläche gefunden wird. Ab etwa 400°C beginnt die Desorption von Wasserstoff in Form von H_2 . Wodurch neue Bindungsstellen für das Phosphin entstehen und die Phosphorbedeckung zunimmt. Das Maximum der Bedeckung von nahezu 100% der Oberfläche wird bei 550°C erreicht. Oberhalb dieser Temperatur sinkt die Bedeckung wieder, da P in Form von P_2 desorbiert. Auch STM-Untersuchung an Phosphin auf reinem Si bestätigen dieses Temperaturverhalten [91].

Die MOVPE-Bedingungen, die für die Herstellung der Proben in dieser Arbeit verwendet wurden, unterscheiden sich deutlich von den, in der Literatur beschriebenen, UHV-Bedingungen. Zum einen zerlegt TBP bei einer niedrigeren Temperatur als Phosphin, so dass schon bei niedrigeren Temperaturen als 550°C mit einer vollständigen Bedeckung zu rechnen ist. Zum anderen ist die Si-Oberfläche bei der Zugabe von TPB, durch das Si-Puffer-Wachstum, schon vollständig hydriert. Da Wasserstoff zudem auch noch als Trägergas während des III/V-Wachstums fungiert, sind stets große Mengen davon auf der Oberfläche vorhanden. Dadurch könnten mögliche TBP-Bindungsstellen passiviert sein. Dies würde wiederum eine höhere Temperatur erfordern, um Wasserstoff von der Oberfläche zu desorbieren und freie Bindungsplätze für P zu schaffen. Bei zu starker Erhöhung der Temperatur dampfen signifikante Mengen P wieder ab und die Vorbehandlung mit TBP hat keinen Einfluss. Es wäre auch denkbar N_2 statt H_2 als Trägergas zu verwenden um die Hydrierung der Oberfläche zu verhindern. Die Dichte der APDs an der Grenzfläche könnte also noch weiter reduziert werden, indem die Wachstumsparameter so angepasst werden, dass eine geeignete Menge P abgeschieden wird. Dabei könnten beliebige Bruchteile einer Monolage, wie im einfachsten Modell eine halbe Monolage (vgl. Abb. 2.3 (a)), abgeschieden werden, um eine ladungsneutrale Grenzfläche zu gewährleisten.

Nun bleibt zu untersuchen, ob die umgekehrte Polarität auch auf atomarer Größenskala Auswirkungen auf die Grenzfläche hat. Um dies zu klären wurden wiederum HAADF-Messungen durchgeführt. Eine HAADF-Aufnahme der Struktur mit dem höchsten TPB-Druck im ersten Puls ($p_3 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar) ist in Abbildung 4.38 gezeigt, die Betrachtungsrichtung ist $[\bar{1}10]$.

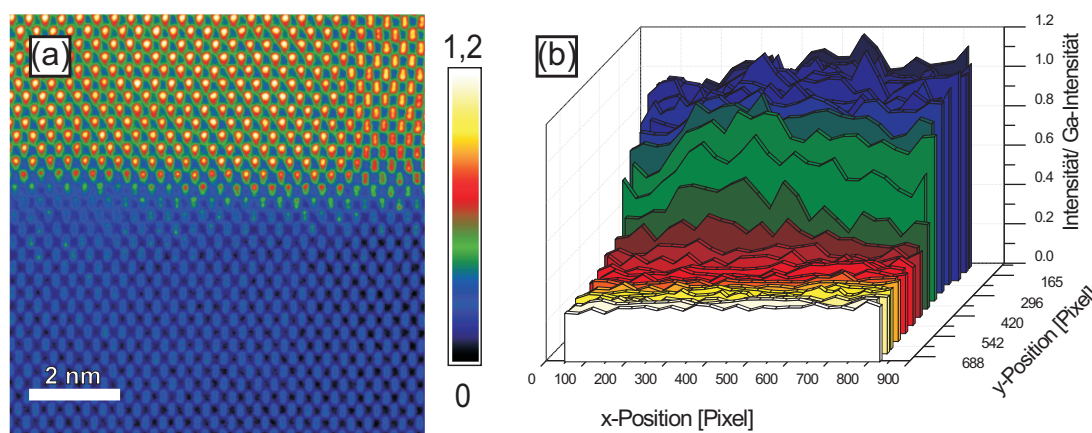


Abbildung 4.38: HAADF-Aufnahme der veränderten Grenzfläche mit Betrachtungsrichtung entlang $[\bar{1}10]$. Die gemessenen HAADF-Intensität ist wieder auf reines Ga normiert und farbkodiert dargestellt. Intensitätsprofile entlang der Atomlagen parallel zur Grenzfläche sind in (b) dargestellt (# 16518).

Das Si:Ga-Verhältnis in Probenbereichen jenseits der Grenzfläche beträgt $0,27 \pm 8\%$, woraus sich eine Probendicke von etwa 15 ± 1 nm ergibt. Die erhöhte Dichte an APDs, die schon in den Dunkelfeldern beobachtet werden konnte, spiegelt sich auch in den HAADF-Aufnahmen wieder. Am rechten Rand des Bildes ist eine APD deutlich an der geänderten Intensitätsverteilung innerhalb eines Dumbbells erkennbar. Die Durchmischung entlang der Grenzfläche kann wiederum anhand der Intensitätsprofile (b) beobachtet werden.

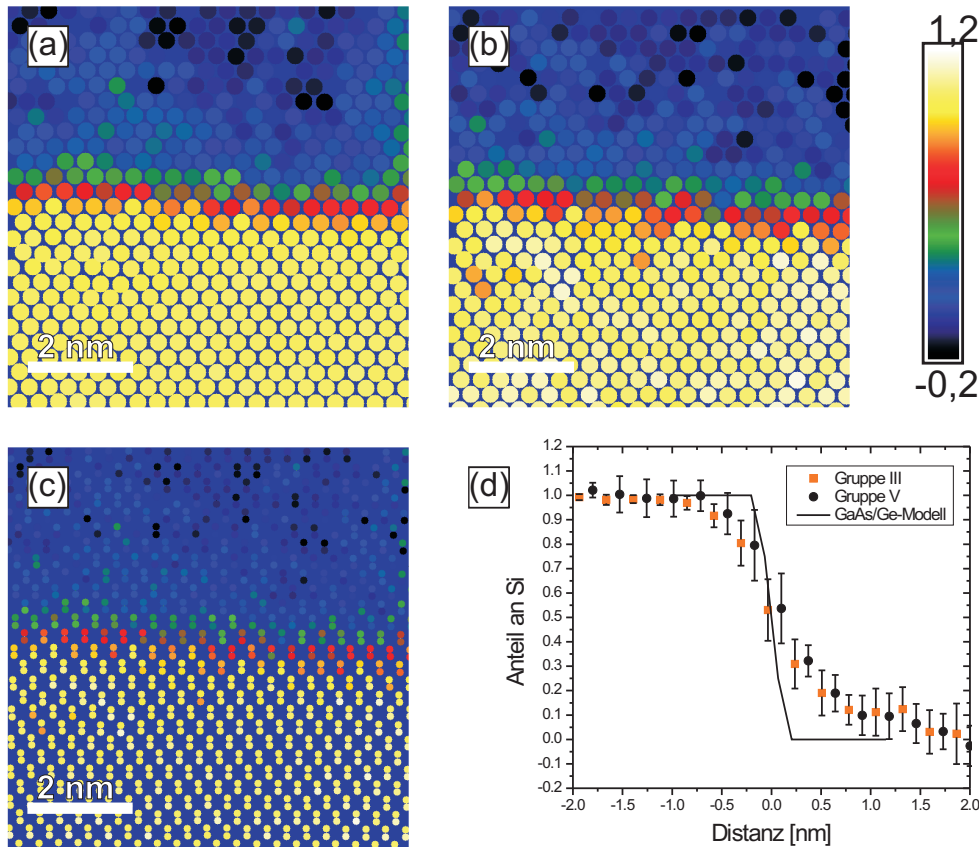


Abbildung 4.39: Kompositionskarte der veränderten Grenzfläche: Gruppe-III-Untergitter (a), Gruppe-V-Untergitter (b) und Kombination beider (c). Der Si-Gehalt ist jeweils farbkodiert dargestellt, so dass ein hoher Si-Gehalt durch gelb und ein niedriger durch schwarz repräsentiert wird. Die Mittelung des Si-Gehalts entlang Grenzfläche ist in (d) zu finden (# 16518).

Die Durchmischung an der Grenzfläche wird erneut anhand von Kompositionskarten dargestellt (Abb. 4.39), wobei der Bereich der APD ausgeschlossen wurde. In dem gemittelten Si-Profil (d) zeigt sich der gleiche Verlauf, wie bei den ideal gewachsenen Proben. Die Veränderung der Bindungspräferenz an der Grenzfläche und die daraus resultierende umgekehrte Polarität haben also keinen Einfluss auf die Durchmischung. Das spricht erneut für die Existenz zweier getrennter Prozesse während des Wachstums. Zunächst wird die Polarität des GaP auf großer Skala durch die Bindungspräferenz festgelegt, danach finden, aufgrund der aufgebauten Ladungen, Austauschprozesse statt, die zur Durchmischung von GaP und Si an der Grenzfläche führen.

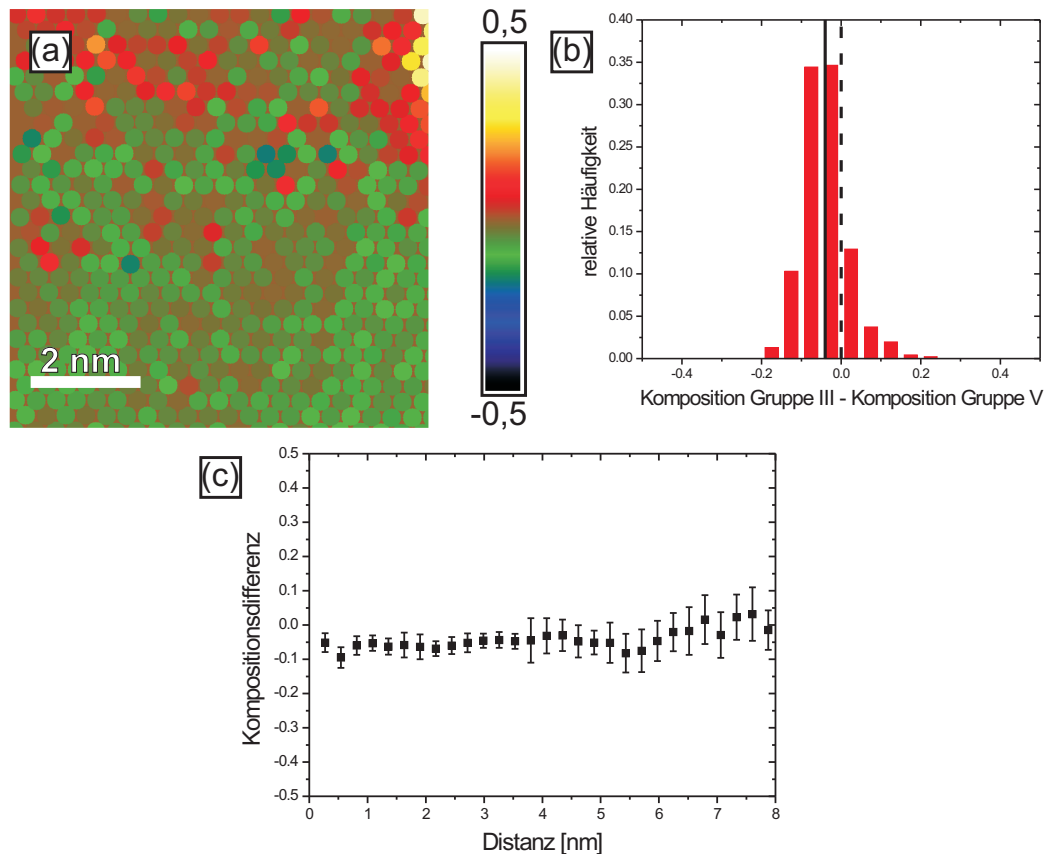


Abbildung 4.40: Differenz des Si-Gehalts der beiden Untergitter: Ortsaufgelöste Karte (a), Histogramm der Differenz (b) und Mittelung entlang Grenzfläche (c). Die verwendete Farbskala repräsentiert die Differenz des Si-Gehalts im Gruppe-III- und V-Untergitter. Positive Werte (gelb) bedeuten demnach einen Überschuss von Si auf dem Gruppe-III-Gitter, wohingegen negative Werte (schwarz) durch einen Überschuss auf dem Gruppe-V-Gitter zustande kommen (# 16518).

Die Auswertung der Differenz des Si-Gehalts auf beiden Untergittern des GaP (Abb. 4.40 (a)) zeigt keine negativen Werte an der Grenzfläche, wie sie bei den übrigen Proben beobachtet werden konnten. Auffällig ist lediglich die Anhäufung positiver Werte am rechten oberen Bildrand, die auf die APD in der Aufnahme zurückzuführen ist, welche die Auswertung der Si-Gehalts und somit auch der Differenz verfälscht. Daher wurde dieser Bereich für die weitere Analyse ausgeschlossen. Der Mittelwert des zugehörigen Histogramms (b) liegt mit -0,04 nahezu bei 0 und die Standardabweichung ist mit 0,06 sehr gering. Auch das gemittelte Differenz-Profil (c) zeigt keine Abhängigkeit der Differenz von der Position, nur die Erhöhung der Fehlerbalken im GaP ist wieder zu beobachten. Das Fehlen des Differenzminimums an der Grenzfläche liegt darin begründet, dass durch die verwendeten Wachstumsbedingungen nun vorwiegend P statt Ga als erste Lage an das Si bindet. Durch den geringen Unterschied in der Kernladungszahl ist die HAADF-Intensität

von Si und P sehr ähnlich, so dass eine Lage reinen Si und eine Lage die zusätzliche P enthält kaum voneinander zu unterscheiden sind.

Auf exaktem Substrat kann die Polarität also über die Wachstumsbedingungen beliebig eingestellt werden, um optimierte GaP-schichten zu wachsen. Ob dies auch auf fehlorientiertem Substrat möglich ist, soll im Folgendem diskutiert werden. Die Bindungspräferenz an der Grenzfläche sollte sich für exaktes und fehlorientiertes Substrat nicht unterscheiden. Durch Zugabe von TBP bei hoher Temperatur ist es also möglich sein eine P-reiche Grenzfläche herzustellen. Diese bewirkt aufgrund der geringen Terrassenbreite jedoch keine Umkehr der Polarität, wie anhand von Abbildung 4.41 verstanden werden kann. Im Gegensatz mit der Grenzfläche ohne Zugabe von TBP (vgl. Abb. 4.34) wächst nun auf den A-Terrassen des Si Ga-polares GaP und P-polares GaP auf den B-Terrassen. Wie zuvor bereits diskutiert, scheint das Ga-polare GaP schneller entlang der $[110]$ -Richtung zu wachsen als senkrecht dazu. Erneut bildet das P-polare GaP eine APD in der Ga-polaren Hauptphase. Anders als zuvor liegt diese jedoch auf einer B-Terrasse des Si. Das GaP oberhalb der APD zeigt keinerlei Unterschied zu den optimal gewachsenen Schichten. Dieser Argumentation folgend sollten auch GaP-Schichten auf Substraten höherer Fehlorientierung stets Ga-polar in der $[\bar{1}10]$ -Betrachtungsrichtung sein, da auf diesen Substraten die Breite der Terrassen noch geringer ist. Dies wurde anhand von Schichten auf 6° -fehlorientiertem Substrat bestätigt (hier nicht gezeigt).

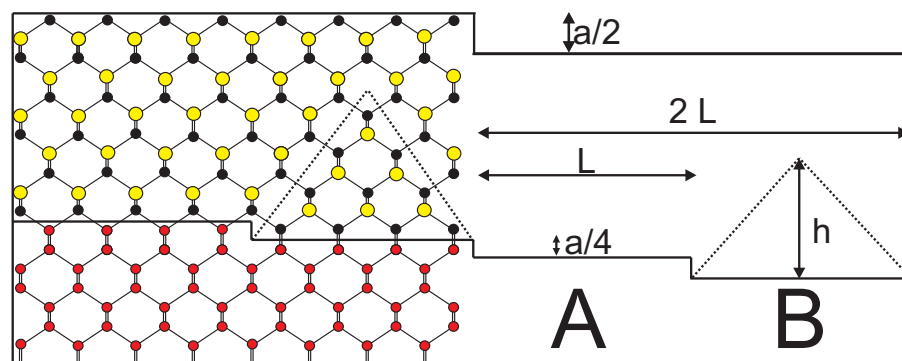


Abbildung 4.41: Modell der Polarität bei fehlorientiertem Substrat (P-reiche Grenzfläche): Trotz Änderung der Bindungspräferenz an der Grenzfläche bleibt der Kristall in $[\bar{1}10]$ -Betrachtungsrichtung Ga-polar. (Si-Atome sind in rot, Ga- und P-Atome in gelb bzw. schwarz dargestellt.)

4.2.7 Untersuchung der inversen Si/GaP-Grenzfläche

Die inverse Si/GaP-Grenzfläche ist von technologischen Interesse, da es im CMOS-Prozess von Vorteil ist, wenn ein III/V-Bauelement im Si „begraben“ werden kann. Darüber hinaus ist sie aber auch von physikalisch interessant, um zu untersuchen ob sie sich von

der GaP/Si-Grenzfläche unterscheidet. Bei der Abscheidung von Si auf GaP treten keine APDs auf und zudem werden höhere Wachstumstemperaturen verwendet, was das Durchmischungsverhalten an der Grenzfläche deutlich beeinflussen kann. Die untersuchten Doppelheterostrukturen wurden wiederum auf 2°-fehlorientiertem Si-Substrat abgeschieden. In Anschluss an eine 42 nm dicke GaP-Schicht, die unter den gleichen Wachstumsbedingungen wie die zuvor betrachteten Schichten abgeschieden wurde, folgen 96 nm Si, die bei einer Wachstumstemperatur von 675°C abgeschieden wurden. Die HAADF-Untersuchungen wurden an einem JEOL ARM mit 200 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Der verwendete Strahldurchmesser wurde erneut über die Breite der Si-Atomsäulen in den HAADF-Aufnahmen bestimmt und beträgt etwa 0,08 nm.

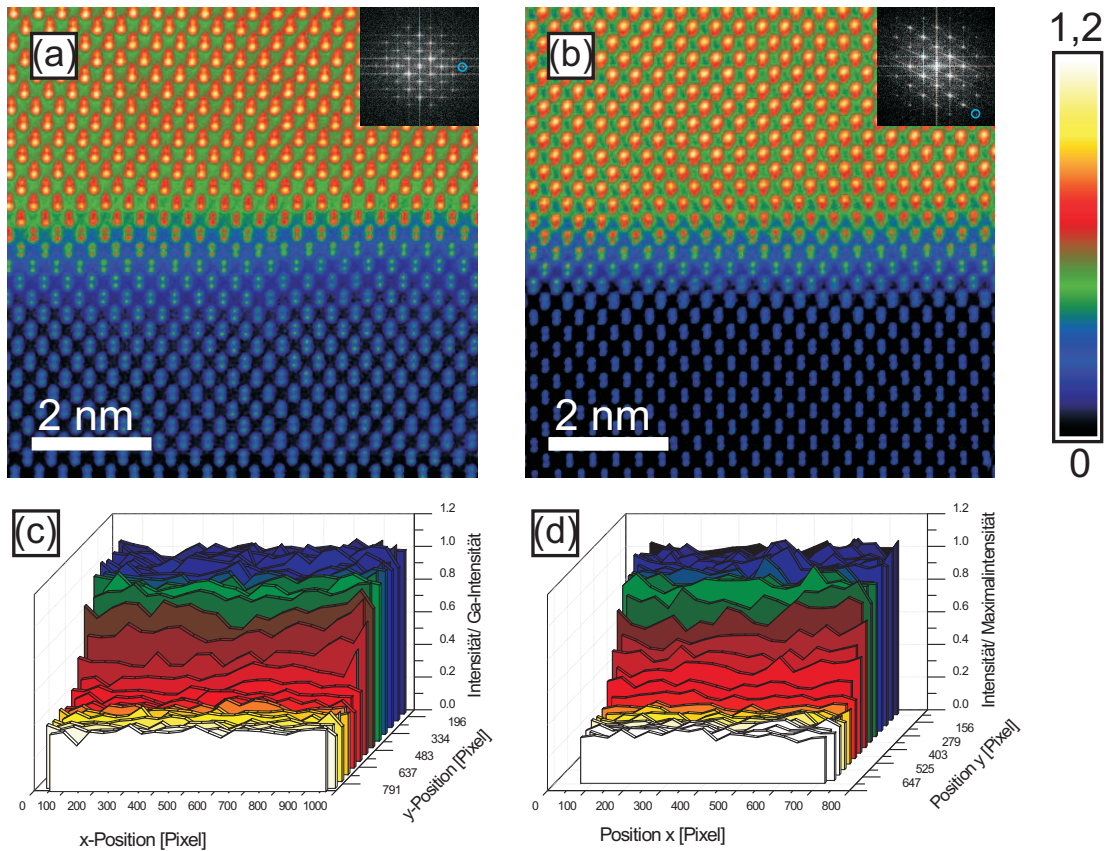


Abbildung 4.42: HAADF-Aufnahmen der inversen Si/GaP-Grenzfläche in $[\bar{1}10]$ -Orientierung (a) und $[110]$ -Orientierung (b). Die gemessene HAADF-Intensität ist wieder auf die von reinem Ga normiert und farbkodiert dargestellt. Die zugehörigen Intensitätsprofile entlang einzelner Atomlagen parallel zur Grenzfläche sind in (c) und (d) zu finden (# 50192).

Die HAADF-Messungen an diesen Strukturen sind für die $[\bar{1}10]$ -Betrachtungsrichtung in 4.42 (a) und für die $[110]$ -Betrachtungsrichtung in (b) dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Aufnahmen zur besseren Vergleichbarkeit so rotiert wurden, dass sich das Si

weiterhin unterhalb des GaP befindet, obwohl es in der Probe in Wachstumsrichtung oberhalb des GaP liegt. Zunächst fällt die, durch die geringe Größe des verwendeten Strahls, verbesserte Auflösung in Vergleich zu den vorherigen Messungen auf. Die Ga- und P-Säulen sind nun noch deutlicher voneinander zu unterscheiden, wodurch die Polarität der GaP-Schicht sofort ersichtlich ist. In den zusätzlich dargestellten Diffraktogrammen ist der größte beobachtete Bragg-Reflex jeweils erneut durch einen blauen Kreis markiert. Dabei handelt es sich um den $(4\bar{4}0)$ und $(3\bar{3}\bar{5})$ mit einem Netzebenenabstand von 0,096 nm bzw. 0,082 nm, was sich wiederum gut mit den im Si bestimmten Strahldurchmesser von 0,08 nm deckt. Das Si:Ga-Verhältnis beträgt $0,37 \pm 7\%$ bzw. $0,29 \pm 8\%$, damit ergeben sich Probendicken von 29 ± 2 nm und 18 ± 1 nm. Beide Grenzflächen erscheinen schon in der HAADF-Aufnahme rauer als die zuvor betrachteten. Das wird auch in den Linienprofilen parallel zur Grenzfläche ersichtlich, die in (c) bzw. (d) dargestellt sind. Der Verlauf der Profile ähnelt denen, der zuvor untersuchten Proben, weist aber mehr Lagen mit Intensität zwischen der von reinem GaP und Si auf.

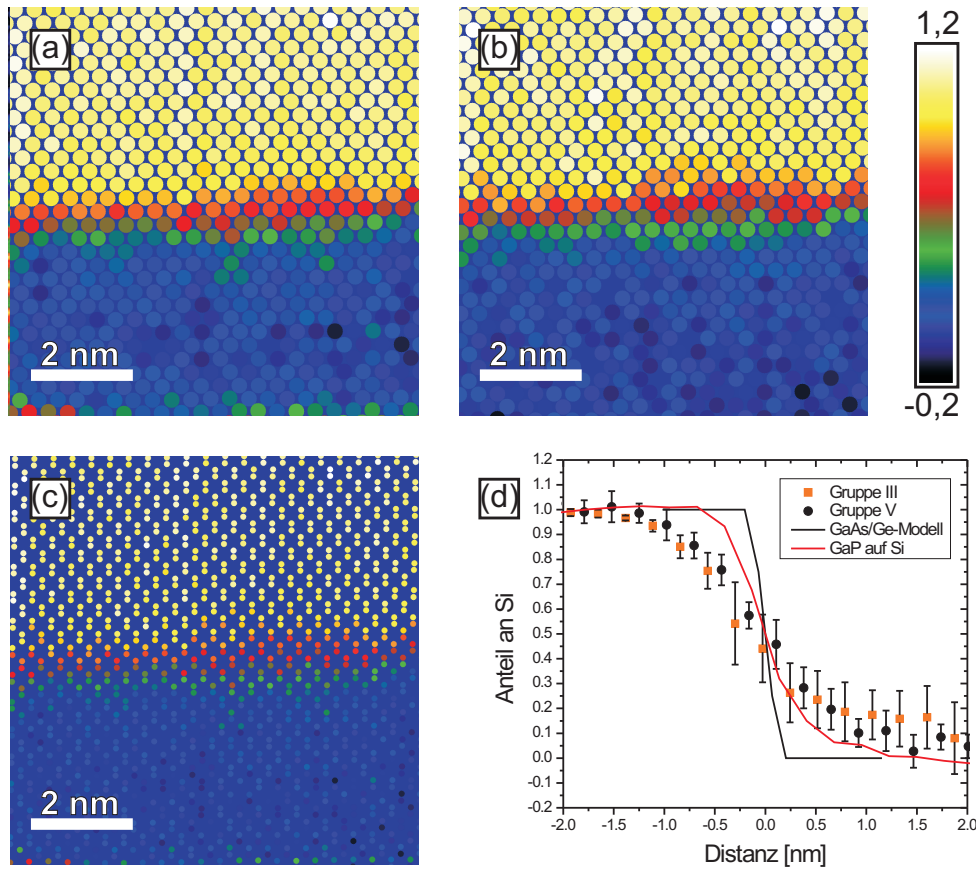


Abbildung 4.43: Kompositionskarte der Doppelheterostruktur in $[110]$ -Orientierung: Gruppe-III-Untergitter (a), Gruppe-V-Untergitter (b) und Kombination beider (c). Der Si-Gehalt ist jeweils farbkodiert dargestellt, so dass ein hoher Si-Gehalt durch gelb und ein niedriger durch schwarz repräsentiert wird. Die Mittelung entlang der Grenzfläche ist in (d) gezeigt (# 50192).

Das bestätigt sich auch in den Kompositionskarten für die $[110]$ -Betrachtungsrichtung in Abbildung 4.43. Der Unterschied zur GaP/Si-Grenzfläche wird sehr offensichtlich im gemittelten Si-Profil (d). Zur besseren Vergleichbarkeit mit den vorherigen Messungen wurde das Profil so gelegt, dass sich das Si links (Positionen kleiner 0) und das GaP rechts (Positionen größer 0) befindet, das Profil läuft also diesmal entgegen der Wachstumsrichtung. Als Referenz ist wieder das GaAs/Ge-Modell als schwarze Linie und zusätzlich exemplarisch eine der zuvor betrachteten GaP/Si-Grenzflächen als rote Linie dargestellt. Im Vergleich zu diesen Referenzen zeigt die hier betrachtete Grenzfläche nochmals deutlich mehr Durchmischung, so dass die Intensität von 14 Atomlagen (sieben Gruppe-III und sieben Gruppe-V) signifikant von der des reinen Si bzw. reinen GaP abweicht.

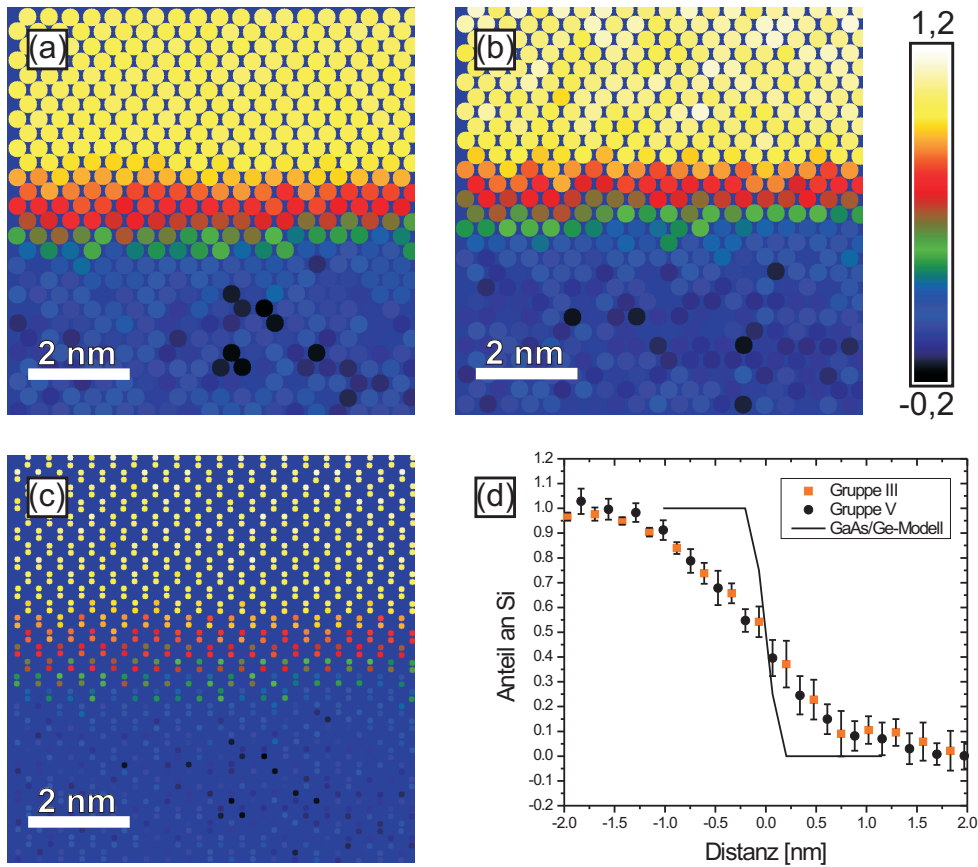


Abbildung 4.44: Kompositionskarte der Doppelheterostruktur in [110]-Orientierung: Gruppe-III-Untergitter (a), Gruppe-V-Untergitter (b) und Kombination beider (c). Der Si-Gehalt ist jeweils farbkodiert dargestellt, so dass ein hoher Si-Gehalt durch gelb und ein niedriger durch schwarz repräsentiert wird. Die Mittelung entlang der Grenzfläche ist in (d) dargestellt (# 50192).

Die Betrachtung des Si-Gehalts in der orthogonalen [110]-Richtung (Abb. 4.44) liefert die gleichen Ergebnisse, das Si-Profil (d) zeigt lediglich etwas geringere Fehlerbalken. Das kann an der Orientierung der Stufen begründet liegen. Da in Durchstrahlrichtung mehrere Stufen hintereinander liegen, können sie lateral zu einer mittleren Intensität führen.

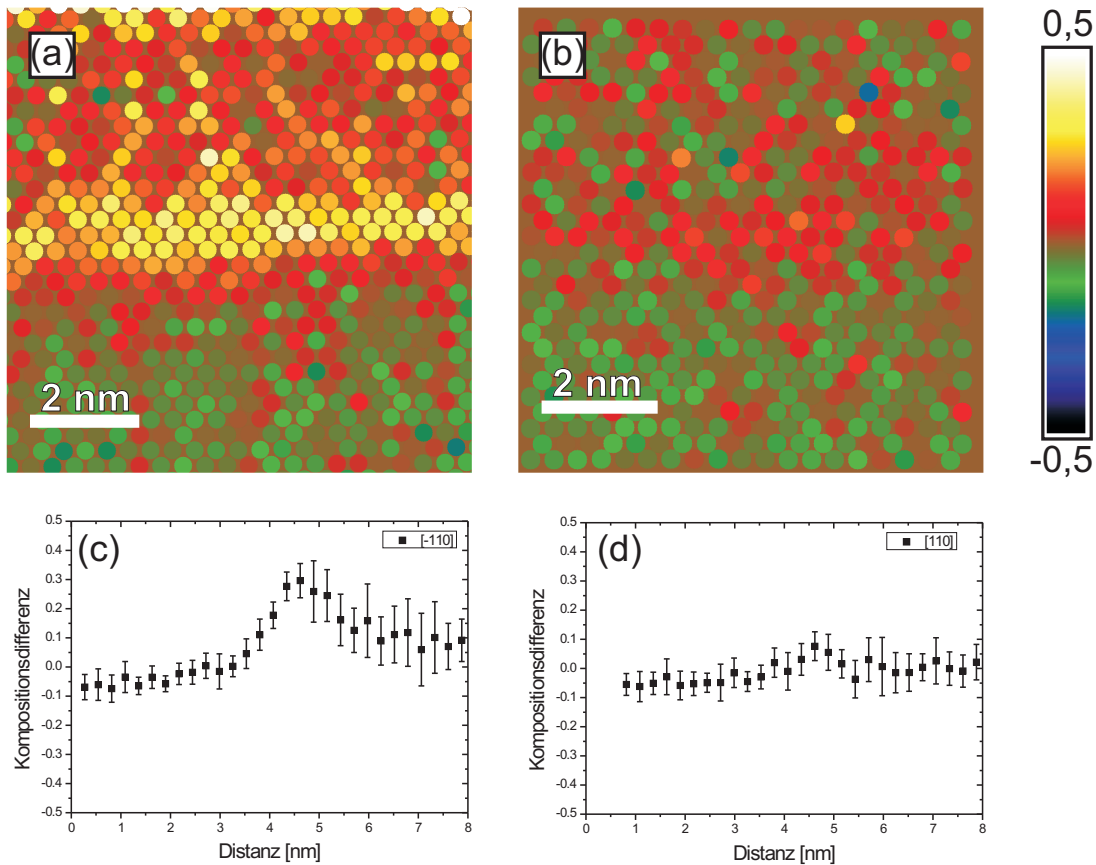


Abbildung 4.45: Differenz des Si-Gehalts der beiden Untergitter: Ortsaufgelöste Karte und Mittelung der Differenz entlang der Grenzfläche für die $[110]$ -Betrachtungsrichtung (a) und (b). Die analogen Auftragungen für die $[110]$ -Betrachtungsrichtung sind in (c) und (d) dargestellt. Die verwendete Farbskala repräsentiert die Differenz des Si-Gehalts im Gruppe-III- und V-Untergitter. Positive Werte (gelb) bedeuten demnach einen Überschuss von Si auf dem Gruppe-III-Gitter, wohingegen negative Werte (schwarz) durch einen Überschuss auf dem Gruppe-V-Gitter zustande kommen (# 50192).

Bei der Betrachtung der Differenz des Si-Gehalts auf den beiden Untergittern sind in den ortsaufgelösten Karten der beiden orthogonalen $\langle 110 \rangle$ -Richtungen ((a) bzw. (b)) positive Werte im Si erkennbar. Die entlang der Grenzfläche gemittelten Profile ((c) und (d)) zeigen, insbesondere in der $[\bar{1}10]$ -Durchstrahlrichtung (c), jeweils ein ausgeprägtes Maximum. Das Maximum der Differenz könnte, aufgrund der Mittelung, die durch die Stufen in Durchstrahlrichtung entsteht, in der $[110]$ -Richtung weniger ausgeprägt sein. An den Positionen mit positiver Differenz befindet sich also mehr Si auf dem Gruppe-III-Gitter als auf dem Gruppe-V-Gitter. Anders formuliert bedeutet das, dass an diesen Stellen P im Si einbaut. Das ist sehr wahrscheinlich, da sich durch das GaP-Wachstum vor der Abscheidung des Si noch signifikante Mengen P im Reaktor befinden können und P eine sehr hohe Löslichkeit in Si hat [92, 93]. Eine solche P-Verschleppung kann also mittels

HAADF nachgewiesen werden.

Die Grenzfläche von auf GaP abgeschiedenem Si zeigt deutlich mehr Durchmischung als die Grenzfläche bei umgekehrter Abscheidung. Dies könnte zum einem darin begründet liegen, dass die GaP-Oberfläche vor dem Wachstum des Si rauer ist als das Si vor dem GaP-Wachstum. Unter der Annahme, dass alle APDs im unterliegenden GaP bereits geschlossen sind, könnte das Fehlen ebensolcher APDs ebenfalls eine Rolle spielen. APBs induzieren aufgrund der homopolaren Bindungen Ladungen, so dass eine positive Ladungen durch eine Überzahl von P-Si Bindungen an der Grenzfläche durch negativ geladene P-P-Bindungen in den APBs kompensiert werden könnte. Ohne APDs wäre eine solche Kompensation nicht möglich und mehr Lagen Durchmischung sind nötig um die Ladungsneutralität zu erreichen. Der vermutlich wichtigste Punkt ist, dass die Si-Schicht bei höherer Temperatur gewachsen wurde, wodurch mehr Diffusion möglich ist. Durch die Diffusion ist die beobachtete Grenzfläche breiter als bei der, zuvor gefundenen, intrinsischen Grenzflächenstruktur.

4.2.8 Verifizierung der Durchmischung mittels EDX-Messungen

Durch seine chemische Sensitivität könnte die EDX ebenfalls eine geeignete Methode sein, um die Grenzfläche von GaP und Si zu untersuchen. Um störende Effekte, die durch eventuelle Antiphasen und Stufen an der GaP/Si-Grenzfläche hervorgerufen werden könnten, auszuschließen wurde die inverse Si/GaP-Grenzfläche der Doppelheterostruktur in $[\bar{1}10]$ -Betrachtungsrichtung untersucht. Abbildung 4.46 zeigt EDX-Profile, die senkrecht zur Grenzfläche, also entlang der $[001]$ -Wachstumsrichtung, aufgenommen wurden. Dabei stellt die gelbe Kurve die Änderung der Intensität der Ga L-Linie, die schwarze Kurve die der P K-Linie und die rote Kurve die der Si L-Linie dar.

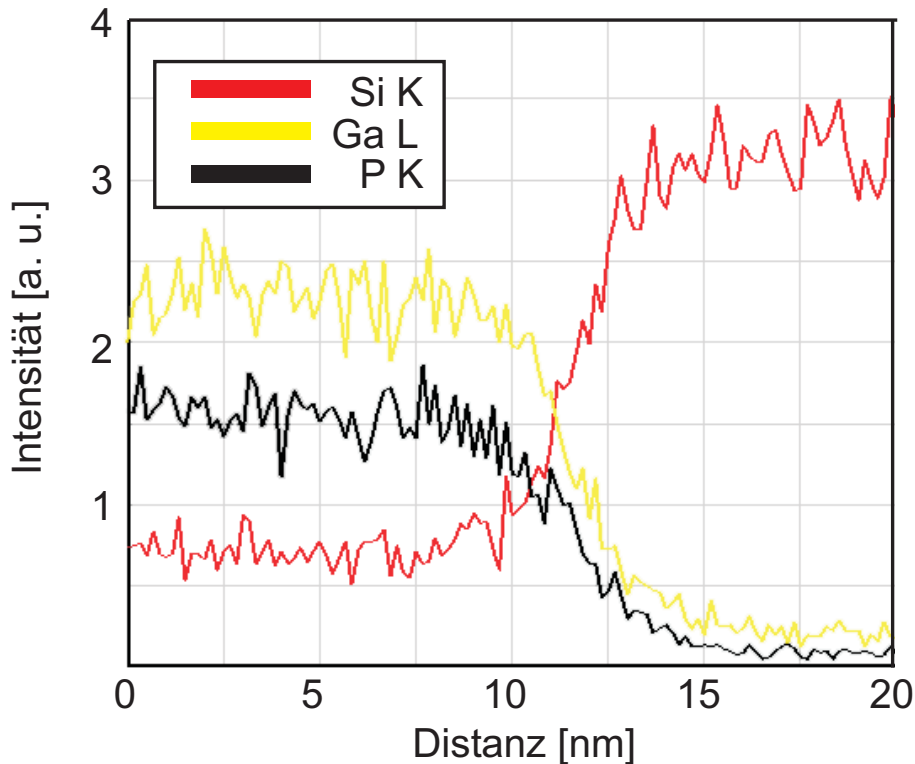


Abbildung 4.46: EDX-Profile senkrecht zur Grenzfläche. Die Betrachtungsrichtung ist $[\bar{1}10]$. (# 50192).

Die Intensität der Ga- und P-Linien fallen ausgehend vom reinen GaP-Kristall über eine Strecke von einigen Nanometern auf ein Hintergrundniveau ab. Die Si-Intensität zeigt im Vergleich dazu den umgekehrten Verlauf und steigt von einem Hintergrundniveau ebenfalls innerhalb einiger Nanometer auf ihren Maximalwert an. Es existiert also ein Bereich von etwa 5 nm Breite, in dem sowohl Si- als auch GaP-Intensität detektiert wird, was durch die Durchmischung von GaP und Si an der Grenzfläche zustande kommt.

Die über EDX bestimmte Breite des Durchmischungsbereichs ist größer als der aus HAADF-Aufnahmen bestimmte Wert von etwa 2 nm (vgl. Kompositionsprofil in Abb. 4.44 (d)) liegt aber in der gleichen Größenordnung. Das ist darauf zurückzuführen, dass für die EDX-Messungen im Vergleich zur HAADF-Messung ein Elektronenstrahl mit größerer Ausdehnung verwendet wurde, um genügend Intensität zu erhalten. Aufgrund der Größe des Strahls und dessen Aufweitung in der Probe kann also keine Aussage über die Chemie auf atomarer Skala getroffen werden. Zur Betrachtung dieser Längenskala ist die hochauflösende HAADF-Methode also im Vorteil.

4.3 Struktur der Antiphasendomänen

Nachdem nun die GaP/Si-Grenzfläche untersucht und charakterisiert ist, können die APDs, die an monoatomaren Stufen des Si-Puffers entstehen, näher untersucht werden. Dazu können die gleichen Methoden, die sich bei der Charakterisierung der Grenzfläche bewährt haben, eingesetzt werden. Die Gliederung verläuft daher ähnlich wie im vorherigen Kapitel nach steigendem Auflösungsvermögen. Selektives Ätzen mit Königswasser zeigte keine Abhängigkeit von der Polarität des GaP [47], so dass damit keine Informationen über APDs gewonnen werden können, daher bildet die konventionelle TEM den Anfang dieses Abschnitts.

4.3.1 Konventionelle TEM an APDs

Die polaritätssensitiven Dunkelfeldabbildungen der GaP-Schicht auf exaktem Substrat (Abb. 4.17) zeigen die anisotrope Form der auftretenden APDs. In $[110]$ -Betrachtungsrichtung annihilieren die APDs auf $\{112\}$ - oder $\{111\}$ -Ebenen, wohingegen sie in der orthogonalen $[\bar{1}10]$ -Richtung vorwiegend gerade nach oben auf $\{110\}$ -Ebenen verlaufen [16]. Mit Hilfe der Dunkelfelder aus den zwei $\langle 110 \rangle$ -Richtungen und der $[001]$ -Aufsicht kann auf die dreidimensionale Form der APD geschlossen werden. Diese ist in Abbildung 4.47 (a) dargestellt, wobei das umgebende GaP transparent und aus Gründen der Übersicht lediglich eine APD (grau hinterlegt) dargestellt ist. Der rote Pfeil weist auf die begrenzenden schrägen $\{112\}$ - und $\{111\}$ -Ebenen und der blaue Pfeil auf die gerade nach oben verlaufenden $\{110\}$ -Ebenen. Der, bei den Dunkelfeldaufnahmen (vgl. Abb. 4.17) eingeführten, Nomenklatur folgend ist der Bereich, in dem die APD durch die gesamte GaP-Schichtdicke d verläuft, ist mit A markiert. Entsprechend ist die Hauptphase mit B und der Bereich, in dem die APB schräg durch den Kristall verläuft, mit C markiert. Die Projektionen des Modells für die $[\bar{1}10]$ - und $[110]$ -Betrachtungsrichtung sind in (b) bzw. (c) dargestellt.

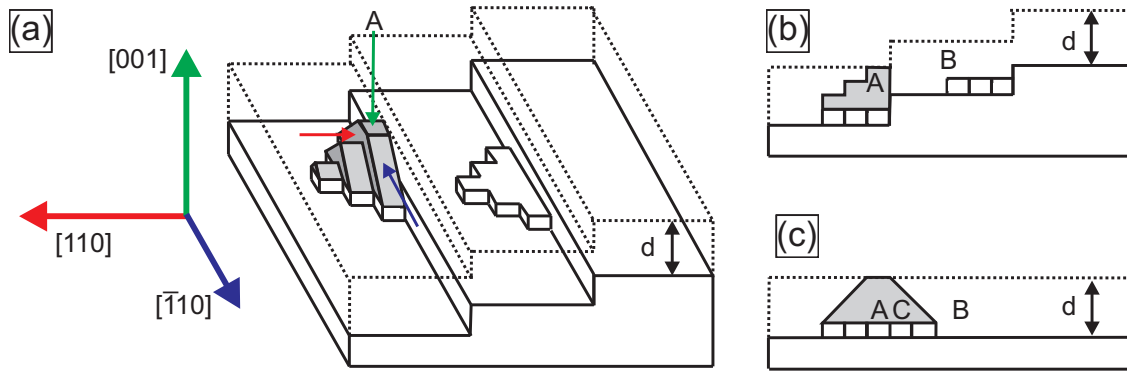


Abbildung 4.47: Dreidimensionales Modell der anisotropen APD-Form (a) und Projektionen in $[110]$ - (b) und $[\bar{1}10]$ -Betrachtungsrichtung (c).

Die zusätzliche Information über die Polarität der jeweiligen Hauptphase des GaP aus den CBED-Messungen kann ausgenutzt werden, um Kristallmodelle der chemischen Zusammensetzung der APBs zu folgern. Die Modelle, für die eine atomar abrupte APB angenommen wird, sind in Abbildung 4.48 dargestellt. In der $[110]$ -Betrachtungsrichtung annihiliert die P-polare APD auf $\{112\}$ -Ebenen und wird von der Ga-polaren Hauptphase umschlossen (a). Das analoge Modell für eine $\{111\}$ -APB ist in (b) zu finden. In der orthogonalen $[\bar{1}10]$ -Richtung ist die APD hingegen Ga-polar und die Hauptphase P-polar, die Grenzen verlaufen auf $\{110\}$ -Ebenen (c). Es wird deutlich, dass die $\{112\}$ -APB makroskopisch ladungsneutral ist, da auf zwei homopolare P-P-Bindungen in der Bildebene stets zwei homopolare Ga-Ga-Bindungen senkrecht zur Bildebene folgen. Die $\{110\}$ -APD ist ebenfalls makroskopisch ladungsneutral, da sich in Wachstumsrichtung Ga-Ga- und P-P-Bindungen jeweils abwechseln. Auch in der $[001]$ -Betrachtungsrichtung (d) sind diese abwechselnden Bindungen erkennbar. Die $\{111\}$ -APB (b) ist im Gegensatz dazu negativ geladen, da sie nur aus P-P-Bindungen besteht.

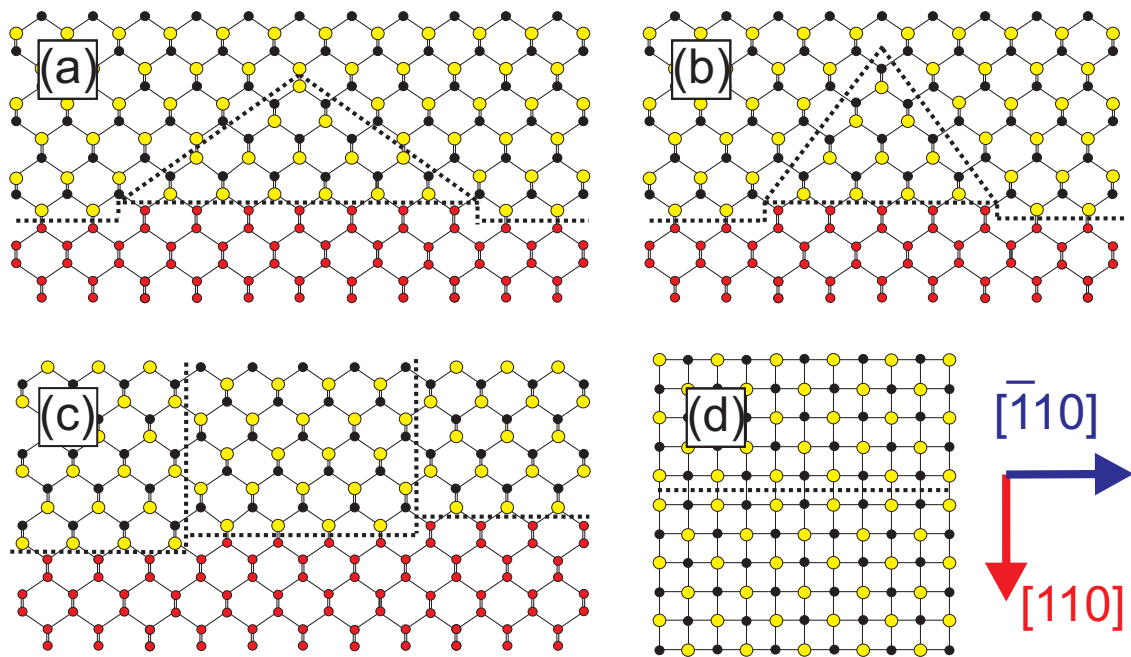


Abbildung 4.48: Strukturmodell der beobachteten APBs: $\{112\}$ - und $\{111\}$ -APB in $[110]$ -Betrachtungsrichtung (a) und (b), sowie $\{110\}$ -APB in $[\bar{1}10]$ - (c) und $[001]$ -Betrachtungsrichtung (d). (Si Atome sind in rot, Ga und P Atome in gelb bzw. schwarz dargestellt.)

Das Auflösungsvermögen der konventionellen TEM ist zu gering, um zu überprüfen ob dieses einfache Modell der chemischen Zusammensetzung der APBs auch auf atomarer Ebene korrekt ist. Daher erfolgt erneut der Übergang zur HAADF-Methode, deren Potential, die Chemie auf atomarer Skala zu untersuchen, schon für die GaP/Si-Grenzfläche genutzt wurde.

4.3.2 STEM-Untersuchungen von APDs

Aufgrund des recht großen untersuchbaren Bereichs ist es sinnvoll wieder mit Aufsichtsgometrie zu beginnen. Abbildung 4.49 (a) zeigt eine niedrigaufgelöste HAADF-Aufnahme der GaP-Schicht auf exaktem Substrat. Die Messung wurde an einem unkorrigierten JEOL 2200FS Mikroskop aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung beträgt 200 kV und der verwendete Elektronenstrahl besitzt eine Ausdehnung von etwa 0,19 nm. Die an den Stufen auftretenden APDs sind durch ihren hellen Kontrast klar erkennbar. Ihre Morphologie deckt sich mit den Ergebnissen aus den konventionellen Dunkelfeldmessungen 4.17. Der zusätzliche helle Kontrast im zentralen Bereich der Aufnahme (markiert durch einen grünen Kreis) ist auf eine strahlinduzierte Kontamination der Probe zurückzuführen. Anhand der farbkodierten Verteilung der APDs (b) kann ihr Anteil an der Fläche zu 17% bestimmt werden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den 16% überein, die mit Hilfe der konventionellen Dunkelfeld-Messungen bestimmt wurden (vgl. Abschnitt 4.2.3).

Der helle Kontrast der APDs in der HAADF-Aufnahme ist zunächst unerwartet, da die APDs aus dem gleichen Material bestehen wie die Hauptphase und sich lediglich durch die Polarität von ihr unterscheiden. Auch die Dicken beider Phasen weichen nicht voneinander ab. Dieser Kontrast kann also nicht durch den simplen „Z-Kontrast“ erklärt werden. Im der Vergrößerung einer repräsentativen APD (c) sind weitere Details erkennbar. Um das Rauschen zu reduzieren, wurde hierbei ein Gauß-Filter angewendet. Der ungefähre Verlauf der unterliegenden monoatomaren Stufe im Si-Puffer ist als gestrichelte Linie dargestellt. Die APD weist die gleiche Struktur auf, wie sie schon in den konventionellen Dunkelfeldern in Aufsichtsgeometrie (Abb. 4.17 (a)) beobachtet werden konnte. Erneut lässt sich die APD in die verschiedenen Bereiche unterteilen, deren Kennzeichnung mit A, B und C beibehalten wird (vgl. dazu auch Modell der APD-Form in Abb. 4.47).

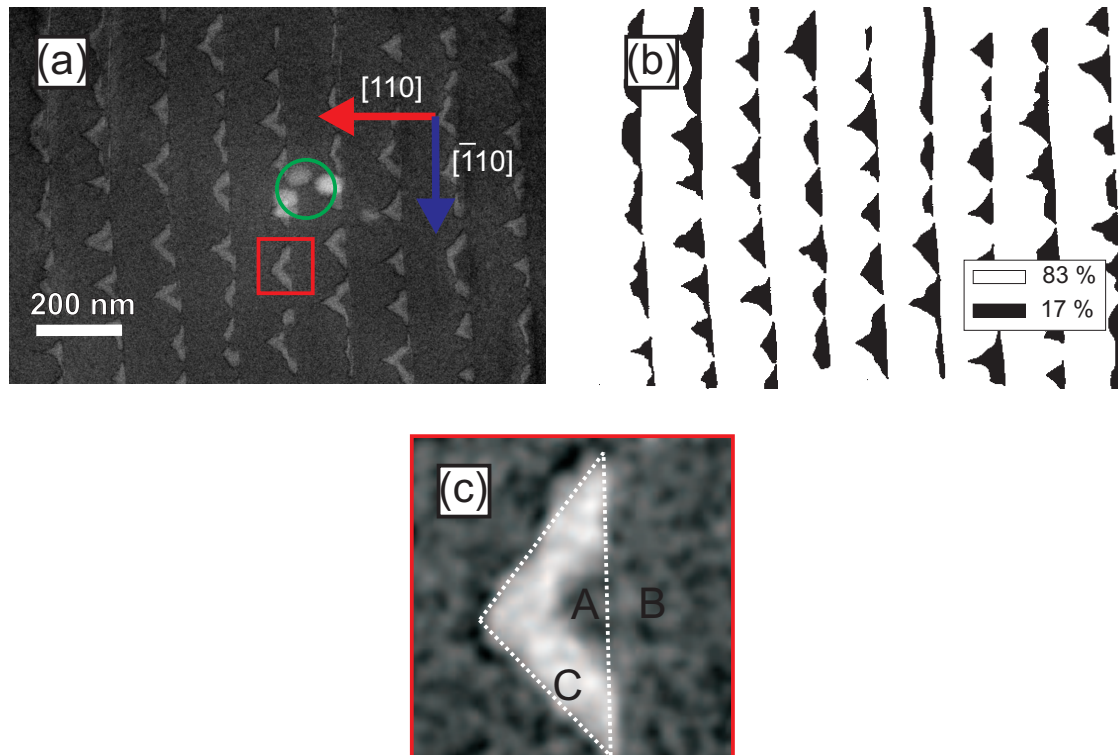


Abbildung 4.49: Niedrigaufgelöste HAADF-Aufnahme in $[001]$ -Betrachtungsrichtung (a), farbkodierte Verteilung der APDs (b) und vergrößerter Ausschnitt einer APD (c) (# 16009).

Die APD ist umrandet von einer dunklen Linie, hierbei könnte es sich um Verspannungskontrast handeln. Eine solche Verringerung des HAADF-Signals wird beispielsweise bei verspannten GaInAs-Quantenfilmen auf GaAs in der Literatur beobachtet [94]. In diesem Material wird das Sinken des Signals durch die Relaxation der dünnen TEM-Probe an den Oberflächen erklärt, welche zu einer Verbiegung von Kristallebenen an der

Probenoberfläche führt. Das resultiert wiederum in einem dunklen Kontrast unterhalb des Quantenfilms in HAADF-Aufnahmen. Im Fall der APDs könnte die Verspannung, die durch homopolare Bindungen an den APBs induziert wird, ebenfalls Gitterebenen an der Probenober- und Unterseite verbiegen und so zu einer verringerten Intensität führen.

Der zentrale Bereich der APD (markiert durch A) zeigt die gleiche HAADF-Intensität wie die Hauptphase (markiert durch B). Der Bereich, in dem A und B aufeinander treffen, zeigt keine Veränderung der Intensität. Dies ist, ausgehend vom Modell der APD-Form (Abb. 4.47), der Bereich in dem die APB auf einer $\{110\}$ -Ebene gerade durch die Schicht verläuft. In Region A erstreckt sich die APDs durch die gesamte Schichtdicke. Daher ist dieser Bereich wiederum nur bei APDs zu erkennen, bei denen die Breite der unterliegenden Si-Monostufe einen Wert von etwa 170 nm überschreitet. Die Bereiche, in denen die APBs schräg durch den Kristall verlaufen (markiert durch C), zeigen also eine erhöhte HAADF-Intensität.

Um dies näher zu untersuchen, wurden erneut Simulationen durchgeführt. Als Ausgangspunkt dafür dient ein simples APD-Modell: Ein GaP-Kristall mit einer Dicke von etwa 11 nm (20 Einheitszellen) wird durch eine APB, die auf einer P-reichen $\{111\}$ -Ebene verläuft, in zwei Hälften geteilt (die Geometrie einer solchen APB ist in Abb. 4.48 (b) dargestellt). Die Betrachtungsrichtung ist wie im Experiment $[001]$, so dass am linken Rand des Modells in Durchstrahlrichtung vollständig eine Phase vorherrscht und nach rechts hin graduell der Anteil der anderen Phase zunimmt, bis diese schließlich am rechten Rand dominiert. Die Verspannung, die durch die falschen P-P-Bindungen an der APB induziert werden könnte, wird in diesem Modell nicht berücksichtigt, da alle Atome an ihren ungestörten Positionen sitzen. In Abbildung 4.50 (a) ist das simulierte Intensitätsprofil ausgehend von den Mikroskopparametern des unkorrigierten JEOL 2200FS dargestellt. Die Intensität des gesamten Modells, aus dem der Profil entnommen wurde, ist am unteren Rand dargestellt. Das Profil zeigt die erwarteten Peaks an den Positionen der Atomsäulen. Entsprechend von typischen Z-Kontrast sinkt Intensität auf der Ga-Säule während der Anteil an P aufgrund der APD steigt. Auf der P-Säule zeigt sich entsprechend eine steigende Intensität. Zusätzlich dazu ist ein ausgeprägter Hintergrund zu erkennen. Dieser hat sein Maximum im zentralen Bereich des Modells, also an der Stelle in der die gleiche Anteil beider Phasen vorhanden ist. Der Hintergrund kann durch eine quadratische Funktion angenähert werden, die erhaltene Ausgleichskurve ist in (a) rot dargestellt. Der im Experiment beobachtete zusätzliche Kontrast kann also durch die Simulation beschrieben werden. Er ist demnach nicht allein auf Verspannung zurückzuführen, da diese nicht im Modell enthalten war. Die APD stellt aber auch ohne Verspannung einen Bruch in der Symmetrie des Kristalls dar, da sich in Durchstrahlrichtung das Element, an dem gestreut wird, ändert. Dadurch könnte sich der Elektronenstrahl in der Probe aufweiten und vermehrt sogenanntes *Dechanneling* auftreten, also eine Verringerung der Intensität auf

den Atompositionen zugunsten der Intensität zwischen den Atomsäulen. Unerwartete Erhöhungen der HAADF-Intensität wurden auch in GaNAs in Vergleich zu GaAs berichtet [95]. In diesem Fall kann das Kontrastverhalten durch sogenannte *Huang-Streuung* erklärt [96], die Steigerung von TDS im Bereich kleiner Streuwinkel. Diese rührt daher, dass der Stickstoff das Kristallgitter, aufgrund seines kleinen kovalenten Radius, verzerrt und somit die Periodizität des perfekten Kristalls stört. Der Effekt des Dechanneling sollte eine geringere Rolle spielen, wenn der verwendete Elektronenstrahl eine kleinere Ausdehnung hat. Um dies zu untersuchen, wurde eine analoge Simulation durchgeführt, in der bis auf den reduzierten Strahldurchmesser alle Parameter identisch belassen wurden. Für den Strahl wurde idealisiert ein sehr großer Konvergenzhalfwinkel von 26 mrad und die vollständige Korrektur der Aberrationen angenommen. Nach dem Rayleigh-Kriterium (Gleichung 3.12) ergibt sich demnach ein Strahldurchmesser von etwa 59 pm.

Das gewonnene Intensitätsprofil ist Abbildung 4.50 (b) dargestellt. Der Hintergrund zeigt ein ähnliches Verhalten wie in den zuvor betrachteten Daten. Die Intensität an den Atompositionen ist jedoch deutlich ($\approx 30\%$) höher als für den Strahl mit größerer Ausdehnung, so dass die APD insgesamt nur geringfügig höhere Intensität aufweist als der ideale Kristall. Da die Intensität an den Atompositionen über den Hintergrund dominiert, sollte eine quantitative chemische Auswertung der Besetzung jeder einzelnen Säule möglich sein.

Es fällt zusätzlich auf, dass sich die Intensität beider Untergitter unterschiedlich verhält: Ausgehend vom APD-Modell, das für die Simulation verwendet wurde, sinkt von links nach rechts der Ga-Gehalt auf dem Gruppe-III-Gitter während der P-Gehalt im gleichen Maße ansteigt. Auf dem Gruppe-V-Gitter ist die Situation gerade invers. Es wäre also zu erwarten, dass sich die simulierten Intensitäten beider Untergitter gerade spiegelsymmetrisch zueinander verhalten. Die Intensität der Maxima auf dem Gruppe-III-Gitter folgt einem konkaven Verlauf (markiert durch gelbe Kurve), wohingegen die Maxima auf dem Gruppe-V-Gitter einer konvexen Kurve folgen (markiert durch schwarze Kurve). Das hat zur Folge, dass der Bereich gleicher Säulenintensität nicht wie zu erwarten bei den Säulen mit halber Ga- und P-Besetzung in der Mitte des Modells zu finden ist, sondern nach rechts verschoben ist (gekennzeichnet durch gestrichelte Linie). Für die gemessenen HAADF-Intensität macht also einen Unterschied in welcher Richtung die Probe durchlaufen wird. Auf dem Gruppe-III-Gitter, in dem der Elektronenstrahl in Durchstrahlrichtung zunächst an Ga- und dann an P-Atomen streut, zeigt sich stets eine höhere Intensität als auf dem Gruppe-V-Gitter in dem zuerst an P und dann an Ga gestreut wird. Wird die Durchstrahlrichtung in der Simulation um 180° auf $[00\bar{1}]$ geändert, ergibt sich der umgekehrte Verlauf der HAADF-Intensität (schwarze Kurve in Abb. 4.50 (c)).

Ein möglicher Grund für die beobachtete Anisotropie des HAADF-Signals kann eine Tiefensensitivität des einfallenden Elektronenstrahls sein, die bewirkt, dass die resultie-

rende HAADF-Intensität besonders sensitiv auf die Oberfläche der Probe ist. Eine solche Tiefenabhängigkeit wird bei großen Strahlkonvergenzwinkeln, die in C_S -korrigierten Mikroskopen möglich sind, beobachtet [97]. Sie kann ausgenutzt werden um dreidimensionale Informationen über eine Probe zu gewinnen, da abhängig vom gewählten Defokus verschiedene Probentiefen abgebildet werden können. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, sind in Abbildung 4.50 (c) exemplarisch Intensitätsprofile des APD-Modells für zwei verschiedene Defoki von 2 nm (rote Kurve) und 4 nm (grüne Kurve) dargestellt. Zur besseren Übersicht wurden die Profile parallel in y-Richtung verschoben. Der Bereich, in dem die beiden Untergitter die selbe Intensität aufweisen, ist jeweils durch eine gestrichelte Linie der entsprechenden Farbe markiert. Es ist erkennbar, dass sich dieser Bereich für steigenden Defokus nach rechts verschiebt. Über eine Defokusserie in einem C_S -korrigierten Mikroskop könnte also der Verlauf einer APD verfolgt werden.

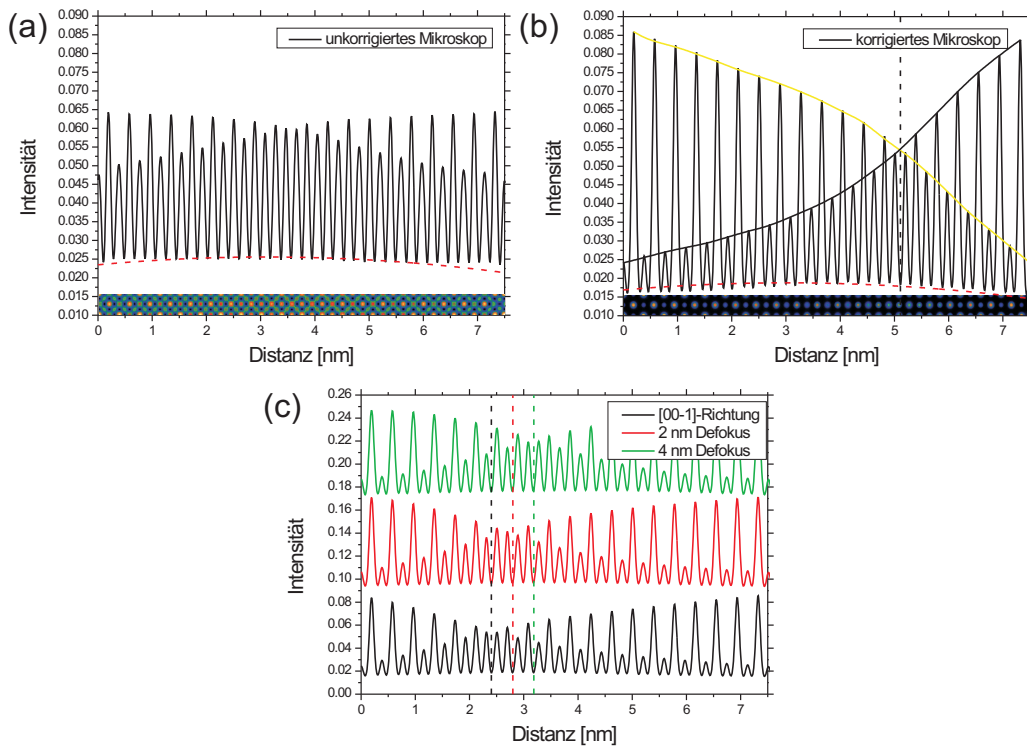


Abbildung 4.50: Simulation der HAADF-Intensität einer $\{111\}$ -APD in Aufsichtsgeometrie: Intensitätsprofil in $[001]$ -Betrachtungsrichtung unter Annahme der Mikroskopparameter des unkorrigierten JEOL 2200FS (a). Das entsprechende Profil unter Verwendung eines korrigierten Elektronenstrahls ist in (b) dargestellt. Abbildungsteil (c) zeigt das entsprechende Profile bei Betrachtung aus der inversen $[00\bar{1}]$ -Richtung (schwarze Kurve), parallel dazu verschoben sind die Profile mit einem zusätzlichen Defokus von 2 nm (rote Kurve) bzw. 4 nm (grüne Kurve) aufgetragen.

Der Kontrast der APDs in den HAADF-Aufnahmen ist nicht allein von der verwendeten Strahlgröße abhängig, sondern auch von dem abgedeckten Winkelbereich des Detektors, da die Huang-Streuung vorwiegend in kleinen Streuwinkeln eine Rolle spielt. Um dies zu untersuchen, wurde die Kameralänge für den unteren Detektor des JEOL 2200FS zwischen 4 und 60 cm und damit der detektierte Winkelbereich variiert. Dabei ist zu beachten, dass die angegebenen Kameralängen nicht kalibriert wurden und daher nicht zwingend dem realen Abstand zwischen Probe und Detektor entsprechen. Daher wird der beobachtete Kontrast im Folgenden nur phänomenologisch beschrieben und nicht quantitativ. Die zugehörigen HAADF-Aufnahmen einer APD sind in Abbildung 4.51 dargestellt. Für kleine Kameralängen wird nur die Streuung in sehr hohe Winkelbereiche detektiert (HAADF-Bereich), daher ist die Intensität gering. Da in diesen Winkeln keine zusätzliche Huang-Streuung detektiert wird, ist die APD kaum erkennbar (a). Dies ist das Regime in dem Z-Kontrast beobachtet werden kann. Bei steigender Kameralänge und Detektion des mittleren Winkelbereichs (MAADF-Bereich), erscheint die APD heller als die umgebende Matrix und die Gesamtintensität erhöht sich ((b) und (c)). Wird die Kameralänge weiter erhöht, gelangt man in den Winkelbereich, in dem kohärente Effekte zum Tragen kommen (LAADF-Bereich). Diese wirken dem bisher hellen Kontrast der APD entgegen, bis sie schließlich nicht mehr sichtbar ist ((d)-(f)). Bei sehr großen Kameralängen fungiert der Detektor nicht länger als Dunkelfeld- sondern vielmehr als ABF-Detektor, so dass kohärente Streuung dominiert und die APD dunkel in einer helleren Matrix erscheint ((g) und (h)). Die beschriebenen Bereiche sind nicht klar voneinander abgrenzbar, sondern gehen fließend ineinander über. Ausserdem könnte der beobachtete winkelabhängige Kontrast für andere Probendicken in andere Winkelbereiche fallen, da der Anteil der TDS am Gesamtsignal eine Funktion der Probendicke ist.

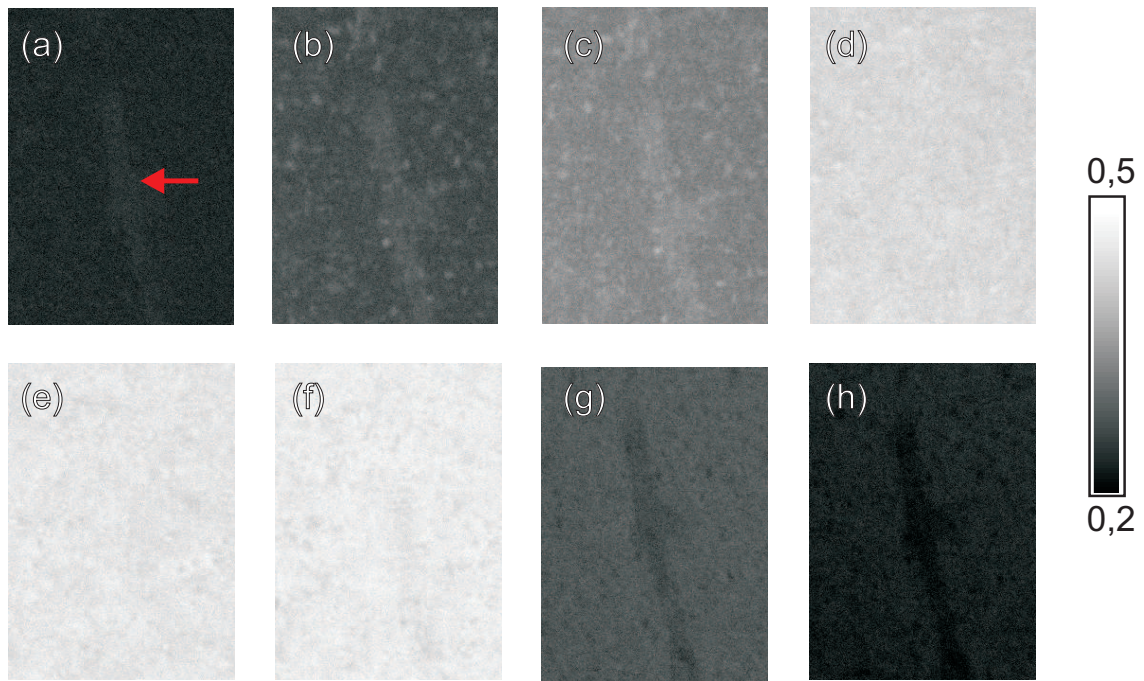


Abbildung 4.51: HAADF-Aufnahmen einer APD (markiert durch eine roten Pfeil) in $[001]$ -Betrachtungsrichtung bei verschiedenen Kameralängen von 4, 6, 12, 20, 30, 40, 50 und 60 cm (a)-(h) bei Verwendung des unteren Dunkelfelddetektors des JEOL 2200FS (# 15578).

Der obere Detektor des verwendeten JEOL 2200FS besitzt eine größere Fläche als der untere, so dass auch bei hohen Kameralängen der TDS-Anteil der Streuung stets überwiegt und die APD heller erscheint als die Hauptphase. Es kann also keine Kontrastumkehr beobachtet werden. Dies wird deutlich in den HAADF-Aufnahmen, die mit diesen Detektor bei verschiedenen Kameralängen aufgenommen wurden (Abb. 4.52 (a)-(d)). In der unteren Hälfte der Abbildungen wurde die Intensitätsskala an den optimalen Kontrast der jeweiligen Aufnahme angepasst.

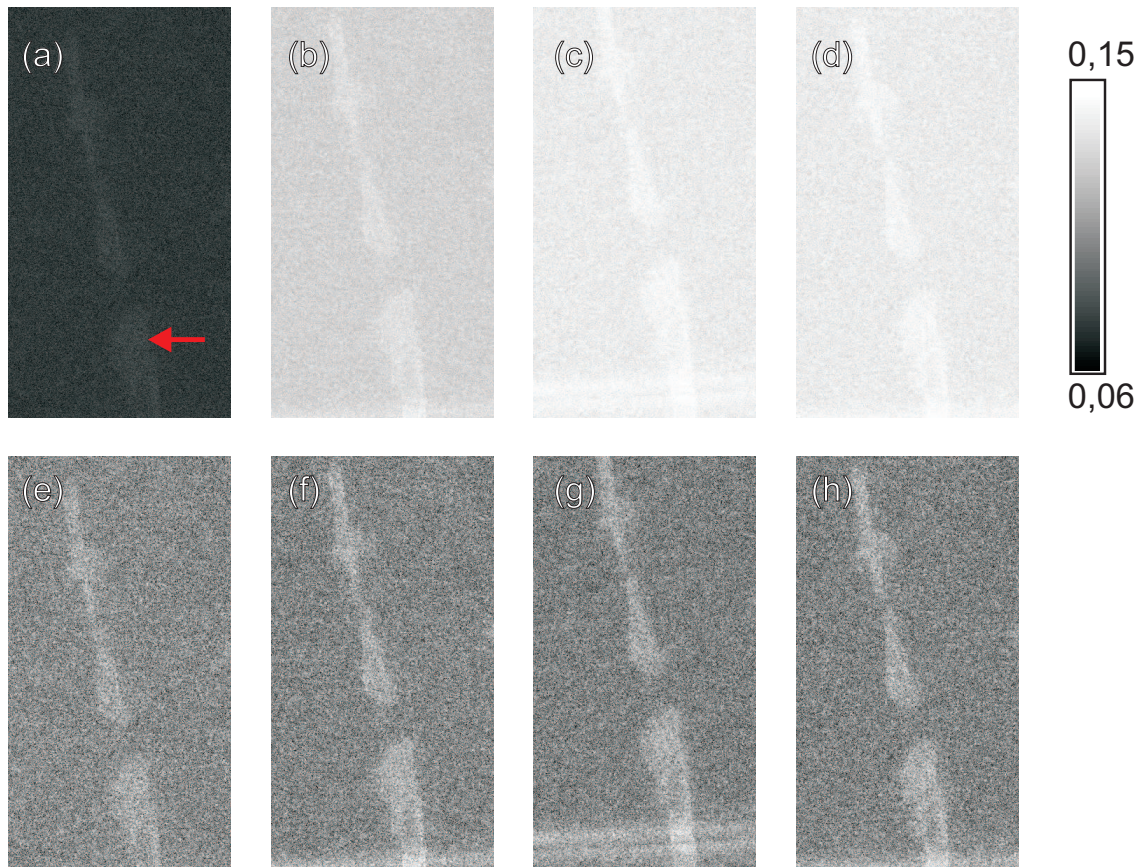


Abbildung 4.52: HAADF-Aufnahmen einer APD (markiert durch eine roten Pfeil) in $[001]$ -Betrachtungsrichtung bei verschiedenen Kameralängen von 8, 30, 60 und 120 cm (a)-(d) bei Verwendung des oberen Dunkelfelddetektors des JEOL 2200FS. In den Abbildungen (e)-(h) wurde die Intensitätsskala an die Extremalwerte der jeweiligen Aufnahme angepasst (# 15578).

Das experimentell beobachtetes Verhalten soll wiederum durch Simulationen bestätigt werden. Dafür wurde bei ansonsten unveränderten Mikroskopparametern der Detektorbereich des unteren Dunkelfelddetektors, entsprechend der experimentellen Kameralängen, variiert. Als Modell dient weiterhin der 11 nm dicke GaP-Kristall mit einer P-reichen $\{111\}$ -APB. Abbildung 4.53 (a) zeigt die simulierten Intensitätsprofile entlang der APD für die verschiedenen Detektorbereiche. Der besseren Übersicht wegen wurde bei der Simulation das HAADF-Signal mit einer Gaußfunktion gefaltet um die Intensitätsmodulation durch die Atomsäulen zu unterdrücken. Bei Kameralängen größer als 60 cm wird der äußere Detektorwinkel kleiner als der Konvergenzwinkel des einfallenden Strahls (16 mrad). Dies ist gerade die Bedingung für eine ABF-Abbildung [98]. Die simulierte Intensität zeigt ein Minimum im zentralen Bereich des Modells. Dies ist wiederum die Region, in der beide Phasen gleichen Anteil an der Probendicke haben. Die APD erscheint also dunkler als die Hauptphase. Hin zu höheren Winkeln sinkt erwartungsgemäß die Gesamtintensität,

da immer mehr Bereiche des Direktstrahls ausgeschlossen werden. Zudem sinkt auch der Kontrast der APD, was sich daran zeigt, dass das Intensitätsminimum im zentralen Bereich immer schwächer ausgeprägt ist. Bei Kameralängen zwischen 30 und 50 cm ist die APD annähernd genauso hell wie die Hauptphase. In noch größeren Winkeln kommt die zusätzliche TDS, die die APD induziert, zum Tragen und der zentrale Bereich gewinnt an Intensität, so dass die APD insgesamt heller erscheint (Kameralängen zwischen 12 und 30 cm). Da die Gesamtintensität bei Streuung in hohe Winkel deutlich abnimmt, ist ein vergrößerter Ausschnitt der Simulation für kleine Kameralängen in Abbildung 4.53 (b) dargestellt. Im HAADF-Regime (Kameralängen < 12 cm) sinkt der Einfluss der Huang-Streuung und typischer Z-Kontrast kann beobachtet werden. Die experimentelle Situation und der Kontrastwechsel der APD (vgl. Abb. 4.51) wird durch die Simulation also sehr gut wiedergegeben.

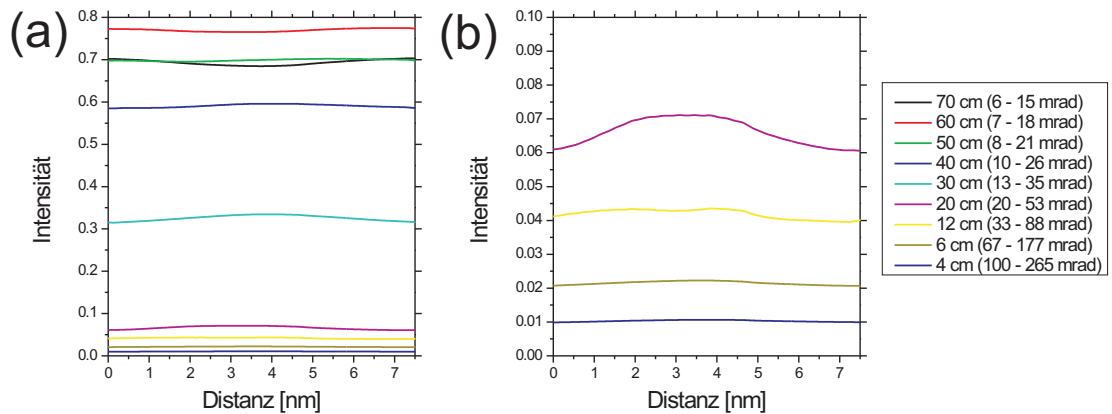


Abbildung 4.53: Simulation der Intensität einer $\{111\}$ -APD für verschiedene Kameralängen (a) mit vergrößertem Ausschnitt des HAADF-Bereichs (b).

Die Experimente und Simulationen zeigen, dass APDs mit einem Detektor im mittleren Winkelbereich sehr gut detektierbar sind, selbst bei einem relativen großen Elektronenstrahl. Für die chemische Auswertung hingegen sollte ein möglichst kleiner Elektronenstrahl und ein Detektor in großen Winkelbereichen verwendet werden. Im Folgenden sollen diese Erkenntnisse ausgenutzt werden um hochaufgelöste Informationen über die APBs zu gewinnen. Daher erfolgt der Übergang zu einem JEOL ARM Mikroskop, dessen strahlformendes Linsensystem korrigiert ist. Die Betrachtungsrichtung der Proben ist vorerst weiterhin $[001]$.

In den niedrigaufgelösten Aufnahmen der APDs (4.49 (c)) konnten verschiedene Bereiche der APD unterschieden werden: Solche in denen die APB nahezu gerade durch die Schicht verlaufen (Grenze zwischen Bereich A und B) und solche in denen die APBs

einen Winkel zur Betrachtungsrichtung einschließen (Region C). In der hochaufgelösten HAADF-Aufnahmen 4.54 können entsprechende Stellen ebenfalls identifiziert werden. In der oberen Bildhälfte von Abbildungsteil (a) ist der ungestörte GaP-Kristall erkennbar, wohingegen im unteren Bereich des Bildes die zwei verschiedenen Phasen des GaP in Durchstrahlrichtung hintereinander angeordnet sind. In diesem Bereich treffen die Regionen B und C aufeinander. Er zeichnet sich dadurch aus, dass an den Atompositionen eine mittlere Intensität zwischen der des reinen Ga und P vorherrscht und zudem ein erhöhter Hintergrund vorhanden ist. Senkrecht zur APB ändert sich die Abfolge von Atomsäulen mit hoher (exemplarisch durch weiße Pfeile markiert) und niedriger Intensität nicht. Das liegt darin begründet, dass die Hauptphase auch in der unteren Bildhälfte den größeren Anteil an der gesamten Probendicke hat. In der Aufnahme fällt zudem eine deutliche Verzerrung auf, die vom Rasterprozess herrührt. Diese Verzerrung soll exemplarisch anhand der weißen Linie verdeutlicht werden, die die Ga-Positionen einer Atomreihe entlang der $[110]$ -Richtung verbindet.

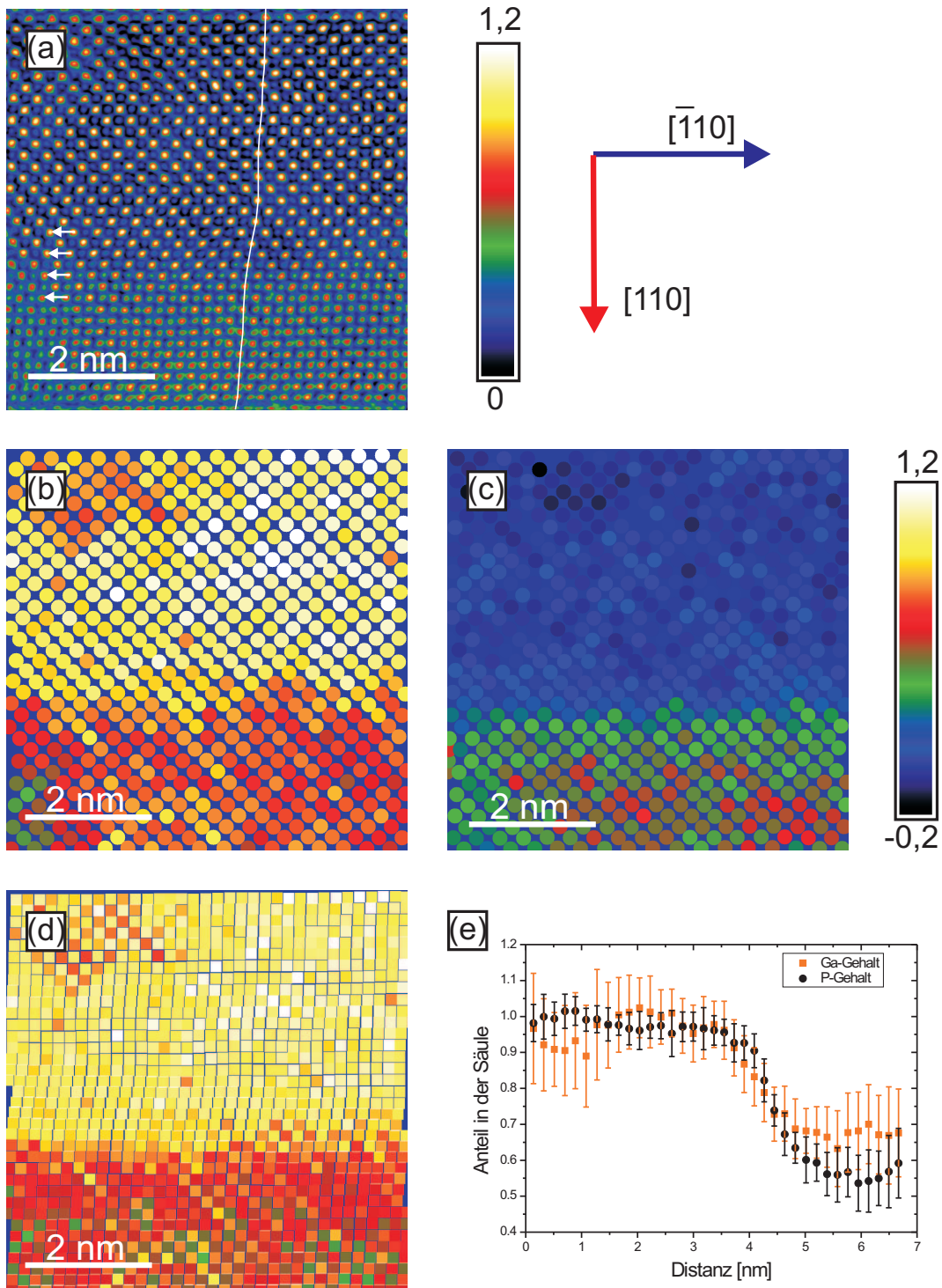


Abbildung 4.54: Hochaufgelöste HAADF-Aufnahme einer APB in $[001]$ -Betrachtungsrichtung (a). Die gemessenen HAADF-Intensität ist wiederum auf die von reinem Ga normiert und farbkodiert dargestellt. Der aus Simulationen bestimmte Ga-Gehalt auf dem Gruppe-III- und Gruppe-V-Gitter ist in (b) bzw. (c) dargestellt. Abbildungsteil (d) zeigt eine Überlagerung des Ga-Gehalts auf dem Gruppe-III-Gitter mit dem P-Gehalt auf dem Gruppe-V-Gitter, was den Anteil der Hauptphase an der TEM-Probendicke darstellt. Der Anteil des jeweiligen Elements an der Säule ist farbkodiert dargestellt, wobei große Werte (gelb) einem hohen Anteil entsprechen und niedrige Werte (schwarz) einem geringen Anteil. Die entlang der APB gemittelten Profile sind in (e) dargestellt (# 16009).

Mit Hilfe der in Abschnitt 4.1 gewonnen Erkenntnisse sollte es möglich sein, den Anteil der APD an der gesamten TEM-Probendicke quantitativ zu bestimmen. Dafür muss zunächst diese Dicke aus dem Intensitätsverhältnis von P:Ga ermittelt werden. Zuvor muss der Hintergrundwert von der gemessenen HAADF-Intensität abgezogen werden, also das Signal, das der Detektor registriert, ohne dass sich die Probe im Strahlengang befindet. Dieser Hintergrundwert wurde in diesem Experiment unglücklicherweise nicht bestimmt. Als Ausgangspunkt für die folgende Auswertung wird daher zunächst das Minimum der HAADF-Intensität in der Aufnahme als Hintergrund angenommen. Diese Abschätzung könnte einen zu hohen Wert für die Hintergrund liefern. Es ergibt sich ein P:Ga Verhältnis von $0,33 \pm 13\%$ und somit eine Probendicke von 21 ± 3 nm.

Der bestimmte Ga-Gehalt auf dem Gruppe-III-Untergitter ist orts aufgelöst in Abbildung 4.54 (b) aufgetragen. Der Gehalt sinkt von einem Wert von 1 in Hauptphase hin zur APD, bleibt aber größer als 0,5. Dementsprechend zeigt Ga-Gehalt auf dem Gruppe-V-Untergitter den gegenläufigen Verlauf (c): Ausgehend von 0 in der Hauptphase steigt er an, bleibt aber stets unterhalb von 0,5. Zum direkten Vergleich des APD-Anteils beider Untergitter ist es sinnvoll statt des Ga-Gehalts auf dem Gruppe-V-Gitter den P-Gehalt ($= 1 - (\text{Ga-Gehalt})$) zu betrachten. Dieser ist in Kombination mit dem Ga-Gehalt auf dem Gruppe-III-Gitter in Abbildungsteil (d) orts aufgelöst dargestellt. Die Mittelung der Komposition entlang der APB ist in Abbildungsteil (e) zu finden. Diese Profile repräsentieren den Anteil der Hauptphase an der gesamten TEM-Probendicke. Ausgehend von 100% fällt der Anteil auf etwa 70% ausgehend vom Gruppe III-Gitter bzw. auf etwa 55% bei Verwendung des Gruppe V-Gitters. Die Werte für den Anteil der Hauptphase an der Gesamtprobendicke, die die Auswertung beider Gitter liefert, unterscheiden sich also um rund 15%. In Anbetracht der Fehlerbalken ist dieser Unterschied durch experimentelle Schwankungen erklärbar, er kann aber auch physikalische Gründe haben, wie im Folgendem diskutiert werden soll.

Eine Möglichkeit, die Diskrepanz beider Untergitter zu erklären, ist die Abhängigkeit der HAADF-Intensität von Richtung, in der die Probe durchlaufen wird ($[001]$ oder $[00\bar{1}]$). Wie in Abbildung 4.50 (b) gezeigt, macht es einen Unterschied, in welcher Richtung eine Säule durchstrahlt wird, also ob die einfallenden Elektronen zuerst am Ga oder am leichteren P gestreut werden. Dabei liefert ersterer Fall eine höhere HAADF-Intensität als der zweite. Im Kristallmodell, das zur Auswertung der Komposition genutzt wurde, ist die Verteilung der Atome innerhalb einer durchmischten Säule hingegen zufällig, was zu unterschiedlichen Kompositionswerten auf den Untergittern führen kann.

Wahrscheinlicher ist aber, dass durch die Überschätzung des Hintergrundes, die bestimmte Probendicke zu gering ist. Das führt zu einer systematischen Unterschätzung des P-Gehalts bzw. einer Überschätzung des Ga-Gehalts, wie sie beobachtet wird. Um dies zu überprüfen wurde die Differenz des APD-Anteils für beide Untergitter in Abhängigkeit

der TEM-Probendicke untersucht. Abbildung 4.55 (a) zeigt die Summe der quadratischen Abweichung für verschiedenen Dicken. Die Messwerte zeigen einen parabolischen Verlauf, wie die angepasste rote Kurve verdeutlicht. Bei einer TEM-Probendicke von 27 nm zeigt sich die geringste Abweichung der beiden Untergitter. Bei dieser Dicke wäre abseits der APD ein P:Ga-Verhältnis von 0,35 zu erwarten. Diesen Wert liefert das Experiment, wenn ein 3% geringerer Hintergrund angenommen wird. Das resultierende APD-Profil für eine Probendicke von 27 nm ist in (b) dargestellt. Es zeigt eine deutlich bessere Übereinstimmung der Verläufe auf den beiden Untergittern und liefert 60-70% Anteil der Hauptphase an der Probendicke.

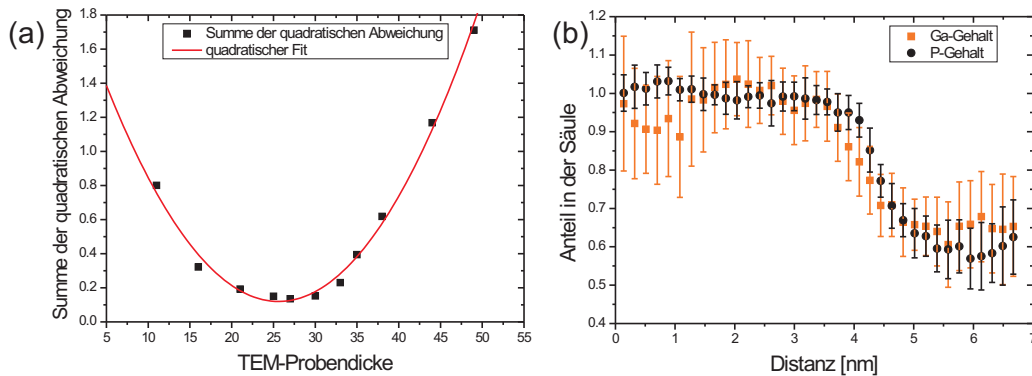


Abbildung 4.55: Unterschied des bestimmten APD-Gehalts bei Auswertung der beiden Untergitter in Abhängigkeit der TEM-Probendicke (a) und Linienprofile des APD-Gehalts für die minimale Abweichung bei einer Dicke von 27 nm (# 16009).

Folgt man der betrachteten APB weiter bis in den Bereich in dem Region A und B aufeinander treffen, kann der zunehmende Anteil der APD an der Schichtdicke beobachtet werden, bis sie überwiegt. Das wird an der geänderten Intensitätsabfolge ober- und unterhalb der Grenze deutlich, die in Abbildung 4.56 (a) durch weiße Pfeile markiert ist. Die Intensität auf beiden Seiten der Grenze ist identisch, was dafür spricht, dass sich Phase und APD durch die gesamte Schichtdicke erstrecken. Das schlägt sich auch in einem im Vergleich zu Abbildung 4.54 (a) reduzierten Hintergrund nieder. Die Grenze zeigt einen komplexeren Verlauf als von den simplen Kristallmodellen (Abb. 4.48) zu erwarten wäre. Zum einen „springt“ sie während ihrem Verlauf vom linken Rand des Bildes zum rechten um eine Atomsäule in $[\bar{1}10]$ -Richtung. Zum anderen ist sie breiter als erwartet, was darauf hindeutet, dass auch in Durchstrahlrichtung Sprünge stattfinden. In Abbildungsteil (b) ist eine HAADF-Aufnahme eines Bereichs dargestellt, in dem die Grenze eine minimale Breite aufweist. Intensitätsprofile senkrecht zur Grenze an den Positionen I (c) und II (d) zeigen deutlich die Anwesenheit von P-P- bzw. Ga-Ga-Bindungen. Die HAADF-Aufnahme spiegelt genau die Struktur des simplen Modells in Abbildung 4.48 (d) wieder.

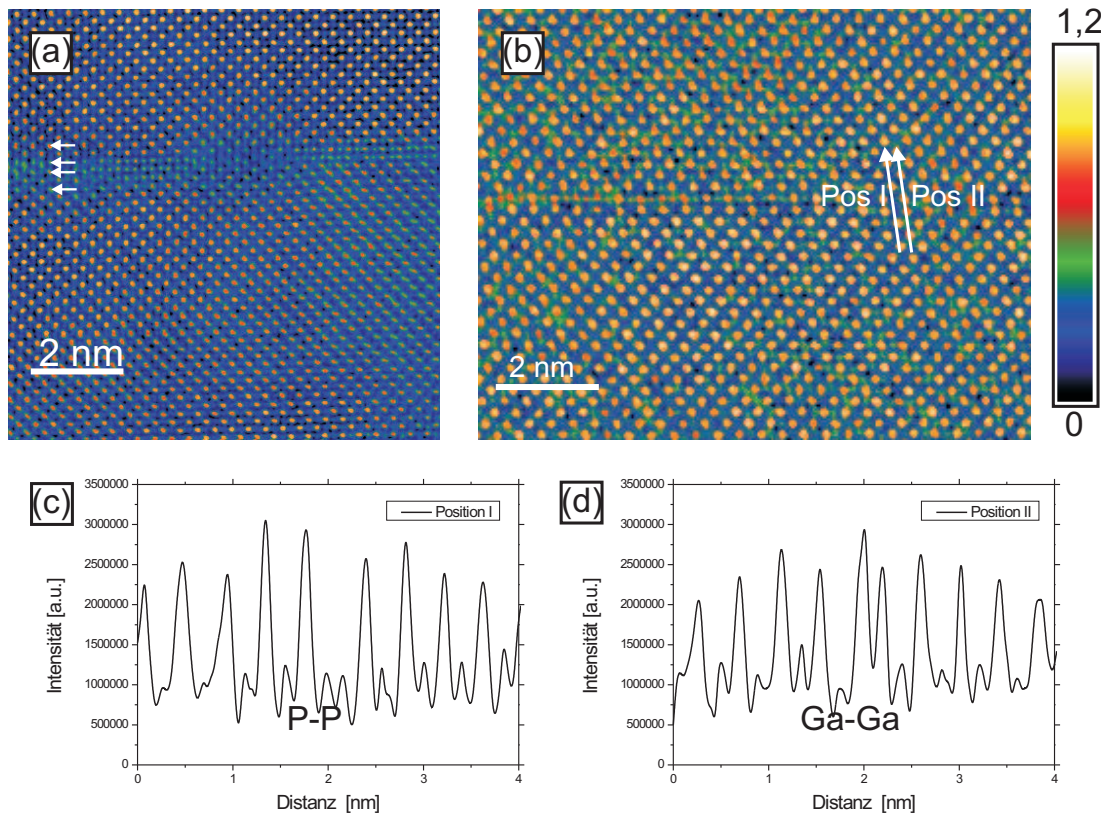


Abbildung 4.56: Hochaufgelöste HAADF-Aufnahmen einer APB in $[001]$ -Betrachtungsrichtung (a) und (b). Die gemessenen HAADF-Intensität ist wiederum auf die von reinem Ga normiert und farbkodiert dargestellt. Intensitätsprofile senkrecht zur APB an der Position I (c) und Position II (d) zeigen die Anwesenheit von P-P- bzw. Ga-Ga-Bindungen (# 16009).

Die Aufsichtsaufnahmen legen nahe, dass die APBs in weiten Bereichen der Probe breiter sind als erwartet. Um die Ursache für ihre Ausdehnung zu untersuchen, erfolgt der Übergang zur Querschnittsgeometrie. Im Folgenden sollen wieder die APBs, die schräg durch die Schicht verlaufen, und solche, die gerade durch die Schicht verlaufen, betrachtet werden. Wie die Aufsichtsaufnahmen gezeigt haben, ist Dichte der APDs für Schichten, die unter idealen Wachstumsbedingungen gewachsen wurden, sehr gering, daher sind geeignete dünne Probenstellen selten.

Abbildung 4.57 (a) zeigt eine HAADF-Aufnahme der Heterostruktur mit geänderter Polarität, aufgrund ihrer erhöhten APD-Dichte (vgl. Abschnitt 4.2.6) ist sie besonders geeignet um diese zu untersuchen. Die Betrachtungsrichtung ist $[\bar{1}10]$ und die Hauptphase des GaP ist Ga-polar. In der rechten Bildhälfte ist eine APD an der veränderten Intensitätsverteilung der beiden Atome eines Dumbbells erkennbar. Diese Intensitätsverteilung in der APD ist nicht vollständig umgekehrt, da die APD nicht durch die gesamte Schichtdicke verläuft, sondern in Durchstrahlrichtung beide Phasen hintereinander vor-

handen sind. In Übereinstimmung mit den vorhergehenden Untersuchungen annihilert die P-polare APD in der Ga-polaren Hauptphase [16]. Die APB erscheint wiederum breiter als vom Modell (Abb. 4.48) zu erwarten ist. Die vom Modell prognostizierten P-P-Bindungen sind nicht explizit zu erkennen, da im Grenzbereich beide Atome eines Dumbbells die gleiche Intensität aufweisen. Das kann darin begründet liegen, dass die Grenze springt. Die zur Auswertung der Komposition benutzten Methoden und Programme, können angepasst auch hier angewendet werden um den Verlauf der APD durch den Kristall besser zu visualisieren. Die Intensitätsdifferenz der beiden Untergitter ist orts aufgelöst und farbkodiert in Abbildung 4.57 (b) dargestellt. Im Silizium besitzen beide Atome des Dumbbells die gleiche Intensität die Differenz ist demnach 0. In der Hauptphase ist sie positiv und in der APD negativ. Die Beträge unterscheiden sich, da sich die APD nicht durch die gesamte Probendicke erstreckt. Anhand der Regionen gleicher Differenz kann das Abknicken der APD deutlicher verfolgt werden als in der unbearbeiteten HAADF-Aufnahme. Die APB verläuft innerhalb der Probendicke auf parallel verschobenen $\{111\}$ -Ebenen. Das kann über die dreidimensionale Form der APD erklärt werden, die durch die Morphologie der unterliegenden Si-Monostufe festgelegt wird, wie im Modell (siehe Abb. 4.47) gezeigt wurde. Diese Methode zur Darstellung der APDs kann auch angewendet werden um APDs, die im Kristall verborgen liegen, zu detektieren.

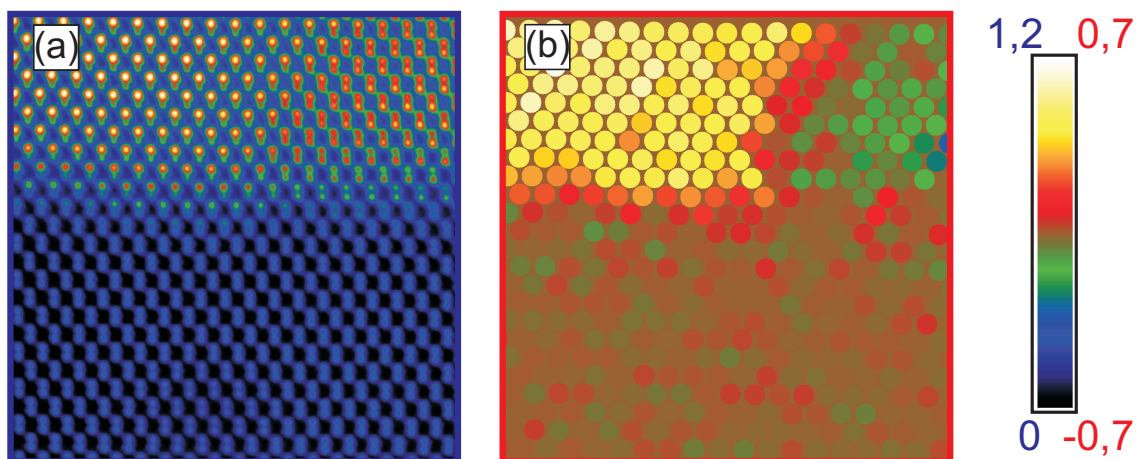


Abbildung 4.57: HAADF-Aufnahme einer annihilierenden APD (a) und farbkodierte Intensitätsdifferenz der beiden Untergitter (b). Die Farbskala im linken Bild repräsentiert wie gewohnt die auf Ga normierte HAADF-Intensität. Im rechten Bild repräsentiert die Farbskala die Intensitätsdifferenz zwischen den beiden Atompositionen eines Dumbbells, so dass positive Werte (gelb) für eine Ga-polare Kristall und negative Werte (schwarz) für einen P-polaren Kristall stehen (# 16518).

Abbildung 4.58 (a) zeigt eine HAADF-Aufnahme der GaP-Schicht auf 2° -fehlorientiertem Substrat bei Betrachtung parallel zu den Stufen. Der zentrale Bereich des Bildes zeigt geänderte Intensität, die durch eine APD hervorgerufen wird, eine vollständige Inversion

der Dumbbellintensität kann nicht beobachtet werden, dadurch ist es schwer, den Verlauf der Grenze festzulegen. Das wird mit Hilfe der Differenzdarstellung (b) erleichtert. Die rechte Grenze liegt erneut auf einer $\{111\}$ -Ebene. Oberhalb der APD verläuft die Grenze waagrecht auf einer $\{001\}$ -Ebene. Die APB ist also nicht auf einer Ebene fixiert, sondern erscheint facettiert. Makroskopisch betrachtet ergibt eine Kombination beider Ebenen die in den Dunkelfeldern beobachteten $\{112\}$ -Ebenen. Möglicherweise ist es für die APB energetisch günstiger, in niedrig indizierte Ebenen aufzuspalten. Für GaAs-Oberflächen wurde die Facettierung von $\{112\}$ mittels RHEED beobachtet [99] und auch bei GaAs-Quantenpunkten zeigte sich die $\{112\}$ -Ebene nicht stabil [100]. Das einfache Modell der makroskopisch ladungsneutralen APB (Abb. 4.48) ist also mikroskopisch nicht korrekt. Die beobachteten $\{111\}$ -Grenzen sind P-reich, die $\{001\}$ -APB können jedoch P- oder Ga-reich sein. Das führt dazu, dass die gesamte APB nicht zwingend ladungsneutral ist.

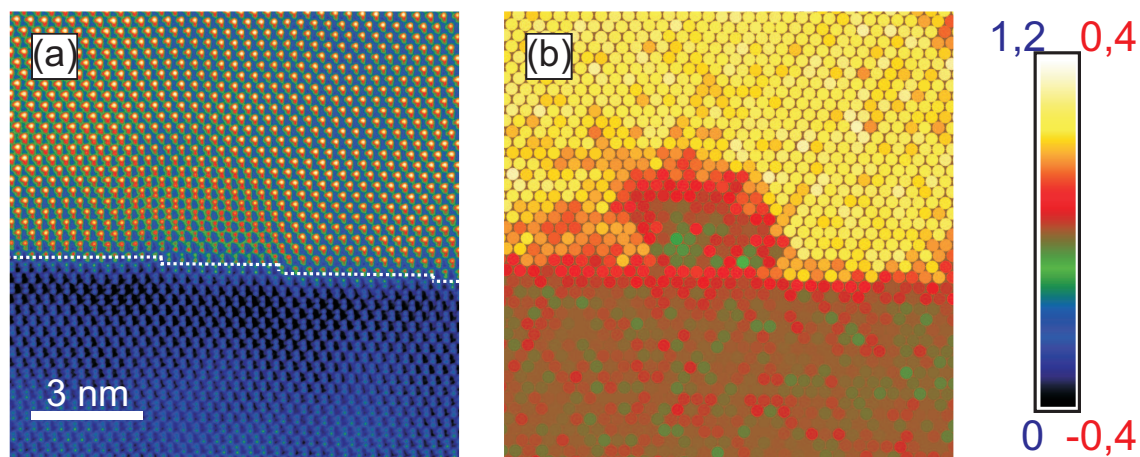


Abbildung 4.58: HAADF-Aufnahme einer annihilierenden APD auf fehlorientiertem Substrat (a) und Intensitätsdifferenz der beiden Untergitter (b). Die Farbskala im linken Bild repräsentiert wie gewohnt die auf Ga normierte HAADF-Intensität. Im rechten Bild repräsentiert die Farbskala die Intensitätsdifferenz zwischen den beiden Atompositionen eines Dumbbells, so dass positive Werte (gelb) für eine Ga-polare Kristall und negative Werte (schwarz) für einen P-polare Kristall stehen (# 15811).

Nachdem die abknickenden APBs gefunden werden konnten, sollen nun auch solche, die gerade nach oben verlaufen, untersucht werden. Am geeignetsten dafür erscheinen die Probenstellen, in denen die Bereiche A und B aufeinander treffen (vgl. Abb. 4.49 (c)), die schon in den Aufsichtsaufnahmen (Abb. 4.56) die minimale Breite gezeigt haben. In Abbildung 4.59 (a) ist eine HAADF-Aufnahme einer vertikal verlaufenden APD dargestellt. Sie erscheint mehrere Atomsäulen breit, vermutlich erneut aufgrund der unterliegenden Si-Stufenstruktur. Die Breite wird auch in der Differenzabbildung (b) bestätigt, in der zusätzlich Sprünge der APB erkennbar sind. In der HAADF-Aufnahme eines anderen Probenbereichs erscheint die APB wesentlich schmaler (c). Das ermöglicht auch die

Identifikation homopolarer P-P- und Ga-Ga-Bindungen, die exemplarisch durch Pfeile markiert wurden. In der Differenzdarstellung (d) zeigt sich, dass auch die schmale APD Sprünge durchführt: im zentralen Bereich des Bildes ist ein Sprung um eine atomare Säule nach rechts erkennbar. Also auch unabhängig von den unterliegenden Stufen ist die APB nicht auf eine $\{110\}$ -Ebene fixiert, sondern kann lokal Sprünge vollziehen. Makroskopisch ist das in den Dunkelfeldaufnahmen (vgl. Abb. 4.17) nicht erkennbar. Das Vorhandensein dieser Sprünge erklärt, dass die APBs in Aufsichtsaufnahmen meist breiter erscheinen als eine Atomlage.

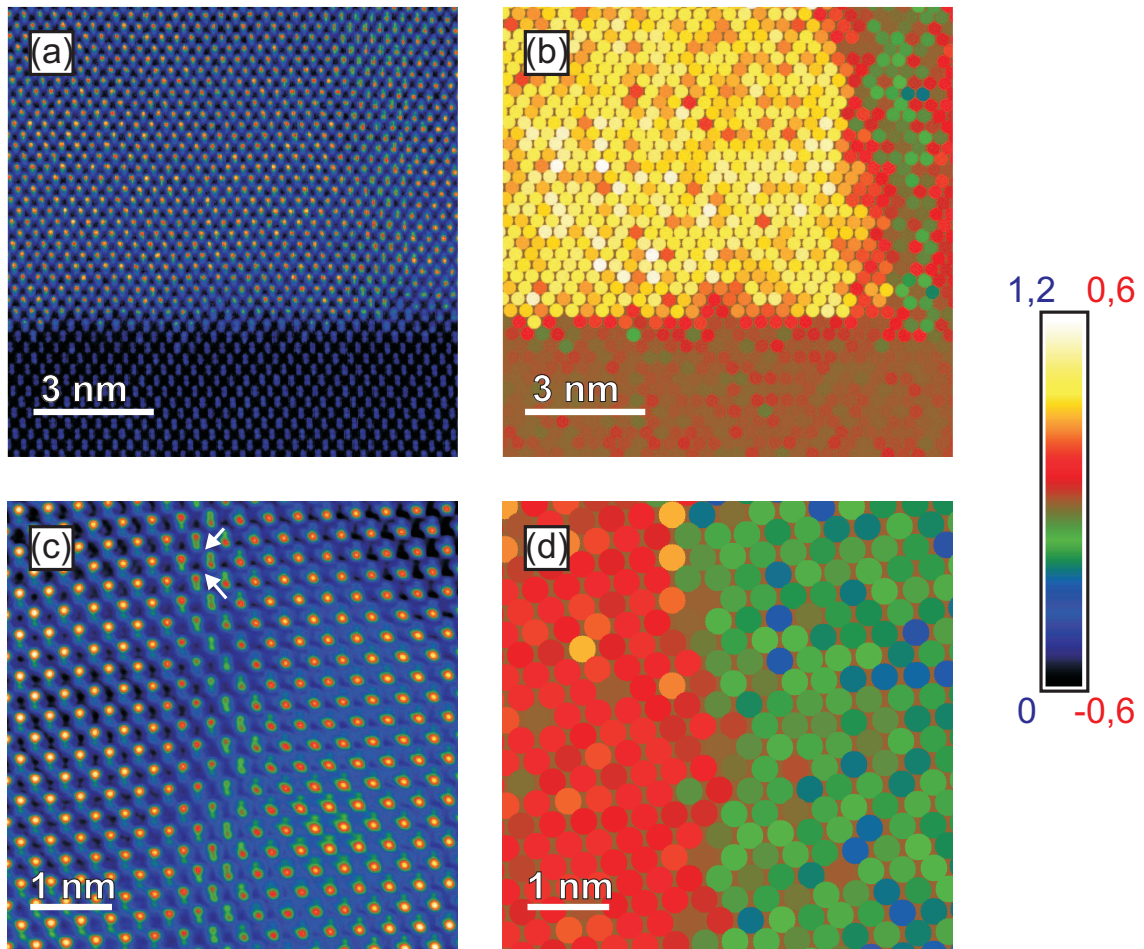


Abbildung 4.59: HAADF-Aufnahme einer nicht-annihilierenden APD (a) und farbkodierte Intensitätsdifferenz der beiden Untergitter (b). Entsprechende Aufnahmen eines anderen Probenbereichs sind in (c) und (d) dargestellt. Die Farbskala in den linken Bildern repräsentiert wie gewohnt die auf Ga normierte HAADF-Intensität. In den rechten Bildern repräsentiert die Farbskala die Intensitätsdifferenz zwischen den beiden Atompositionen eines Dumbells, so dass positive Werte (gelb) für eine Ga-polaren Kristall und negative Werte (schwarz) für einen P-polaren Kristall stehen (# 15844).

Die verschiedenen Arten von APBs konnten gefunden werden und ihre chemische Struktur auf atomarer Skala direkt gemessen werden. Die falschen Bindungen, die von den simplen Modellen ihrer Chemie (Abb. 4.48) vorhergesagt werden, konnten tatsächlich beobachtet werden. Es zeigt sich, dass die simplen Modelle qualitativ gut bestätigt werden, die reale Struktur aber komplexer ist: Zum einen, da eine APB lokal Sprünge vollziehen kann und zum anderen, da sie facettiert sein kann.

KAPITEL 5

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden GaP/Si-Heterostrukturen, die mittels MOVPE gewachsen wurden, mit Hilfe verschiedener TEM-Methoden untersucht. Die hochaufgelöste HAADF-Technik hat sich als geeignete Methode zur Untersuchung der Grenzfläche und auftretender APDs auf atomarer Skala erwiesen. Trotz der oft gelobten intuitiveren Interpretation gegenüber konventionellen TEM-Messungen, zeigen sich Effekte, die über den reinen Z-Kontrast hinausgehen, was eine geeignete Simulationen unabdingbar macht. Es wurde gezeigt, dass die AP-Approximation für TEM-Probendicken unterhalb von 50 nm um weniger als 5% von der deutlich rechenintensiveren FP-Approximation abweicht. Werden statt der absoluten Intensität Intensitätsverhältnisse betrachtet, kann die AP-Rechnung über einen noch größeren Bereich von Probendicken angewendet werden. In Simulationen zeigt sich, dass die Intensitätsverhältnisse von Si:Ga und P:Ga ein gutes Maß für die Dicke einer TEM-Probe sind. Das ermöglicht die direkte Bestimmung der Probendicke aus einer experimentellen HAADF-Aufnahme. Über weitere Simulationen bei fester Probendicke wurde der Einfluss chemischer Durchmischung auf das HAADF-Signal sowie der optimale Detektorbereich bestimmt.

Bei Si-Puffern, die auf exaktem Si-Substrat abgeschieden wurden, zeigt sich, entgegen der theoretischen Rechnung, die klare Dominanz der Typ-A-Oberflächenrekonstruktion, bei der die Dimere senkrecht zu den Stufenkanten orientiert sind. Das liegt in den H_2 -reichen Wachstumsbedingungen begründet, die sich deutlich von den UHV-Bedingungen unterscheiden, die für die Berechnung der Oberflächenenergie angenommen wurden. Die GaP-Schichten, die auf diesen Substraten abgeschieden wurden, sind stets P-polar bei Betrachtung entlang der Stufen. Wird diese Polarität hinunter bis zur Grenzfläche projiziert, so ist diese von Ga-Si-Bindungen dominiert. Das liegt darin begründet, dass der P-Prekursor bei niedrigen Wachstumstemperaturen nicht vollständig zerlegt ist und die Si-Oberfläche durch das vorherige Pufferwachstum durch Wasserstoff passiviert ist. Nur

in Anwesenheit des Ga-Prekursors wird auch der P-Prekursor katalytisch zerlegt. Durch veränderte Wachstumsbedingungen, bei denen ein Puls des P-Prekursor bei hoher Temperatur angeboten wird, kann die Bildung von P-Si-Bindungen erzwungen werden und die Polarität des GaP-Kristalls auf großer Skala umgekehrt werden. Das hat eine Verringerung der APD-Größe zur Folge wobei ihre Dichte zunimmt.

Im Gegensatz dazu zeigen die GaP-Schichten auf 2°-fehlorientiertem Substrat bei Betrachtung entlang der Stufen stets Ga-Polarität, was auch durch Zugabe von TBP bei hohen Temperaturen nicht umgekehrt werden kann. Das kann dadurch erklärt werden, dass der Si-Puffer wider Erwarten vorwiegend einfach gestuft ist und die Terrassenbreite daher nur etwa 4 nm beträgt. Aufgrund der gefundenen schnelleren Wachstumsrate des Ga-polaren GaP in $[110]$ -Richtung, setzt sich stets die Ga-polare Phase durch.

Auf atomarer Skala zeigt sich, dass an der Grenzfläche Durchmischungsprozesse zwischen GaP und Si auftreten. Diese konnten quantitativ mittels HAADF-Messungen ausgewertet werden. In dünnen Proben kann die Durchmischung parallel zur Grenzfläche direkt beobachtet werden. Für die betrachteten Proben zeigt sich im Rahmen der experimentellen Genauigkeit das gleiche Durchmischungsverhalten. In jeweils drei Ga- und drei P-Säulen sind signifikante Mengen von Si enthalten. Das deckt sich sehr gut mit den Ergebnissen aus DFT-Rechnungen, denen zufolge sieben Lagen Durchmischung an der Grenzfläche energetisch günstig sind. Das legt nahe, dass es sich um die minimale intrinsische Rauigkeit der GaP/Si-Grenzfläche handelt. Signifikant höhere Wachstumstemperaturen, wie sie bei der Abscheidung von Si auf GaP Verwendung finden, führen zu einem deutlich größerem Durchmischungsbereich. Zudem konnte bei auf GaP abgeschiedenem Si ein erhöhter P-Gehalt im Si festgestellt werden, der auf Verschleppungseffekte während des Wachstums hinweist.

Die APDs, die in GaP-Schichten auf exaktem Si-Substrat beobachtet wurden, zeigen eine anisotrope Form bei Betrachtung aus der $[110]$ - und $[\bar{1}10]$ -Richtung. Makroskopisch verlaufen die abknickenden APBs in $[110]$ -Betrachtungsrichtung auf $\{112\}$ und $\{111\}$ -Ebenen, wohingegen sie in der $[\bar{1}10]$ -Richtung auf $\{110\}$ -Ebenen gerade durch die Schicht verlaufen. Dies könnte wiederum auf die unterschiedlichen Wachstumsraten des GaP entlang dieser Richtungen zurückzuführen sein werden.

Bei geeigneten experimentellen Parametern können die APDs mittels STEM detektiert werden, obwohl sie keinen konventionellen Z-Kontrast zeigen sollten. Experimente und Simulationen für verschiedene Kameralängen zwischen Probe und Dunkelfelddetektor legen nahe, dass der zusätzliche Kontrast der APDs auf Huang-Streuung zurückzuführen ist, i.e. eine Erhöhung der thermisch diffusen Streuung in kleine Winkel. Diese kommt dadurch zustande, dass die Periodizität des Kristalls an der APB gestört ist. In großen Streuwinkeln ist der Einfluss dieses Effekts gering und die chemische Analyse möglich.

Die gefundenen APBs erscheinen aufgrund der komplexen dreidimensionalen APD-Form meist breiter als vom einfachen Kristallmodell zu erwarten wäre. Querschnitts-Aufnahmen zeigen, dass APBs Sprünge vollziehen können und nicht auf eine feste Kristallebene fixiert sind. An Stellen, an denen die APBs minimale Breite aufweisen, konnten Ga-Ga- und P-P-Bindungen nachgewiesen werden. In hoher Auflösung wird sichtbar, dass die abknickenden APBs facettiert sind. Dadurch könnten sie, entgegen dem Kristallmodell für APBs auf {112}-Ebenen, nicht ladungsneutral sein, sondern einen Überschuss an P-P-Bindungen beinhalten, der eine negative Ladung induziert.

Die präsentierten Ergebnisse bieten einen Ausgangspunkt für weitere Experimente: Die gefundene Grenzflächenstruktur könnte mit komplementären Methoden bestätigt werden. Dafür käme beispielsweise STM in Querschnittsgeometrie in Frage. Aber auch optische Methoden, die beispielsweise auf Frequenzverdopplung (*second harmonic generation*, SHG) basieren, können Informationen über die Rauigkeit der Grenzfläche liefern.

Um die Einflüsse von Diffusion und intrinsischer Rauigkeit auf die Morphologie der Grenzfläche voneinander zu trennen, könnte eine systematische Variation der Temperatur während der Nukleation mit anschließender HAADF-Untersuchungen durchgeführt werden. Zur Optimierung der kristallinen Qualität des Materials wäre es interessant, den Ansatz zur Umkehr der Kristallpolarität des GaP durch Zugabe von TBP bei hoher Temperatur weiter zu verfolgen. Dadurch, dass die passende Menge an TBP im ersten Wachstumspuls noch nicht gefunden wurde, ist eine erhöhte Dichte der APDs zu beobachten. Die geeignete Menge zu finden, erfordert weitere Wachstumsexperimente, in denen beispielsweise die Temperatur variiert wird. Dies führt zu einer Änderung der Zerlegung des Prekursors und der Wasserstoffbedeckung des Si-Puffers. Zudem könnte das Trägergas nach dem Si-Wachstum von H_2 auf N_2 umgestellt werden, um die Passivierung der Si-Oberfläche mit Wasserstoff zu verhindern.

Wie bereits erwähnt ist GaP auf Si ein geeignetes Modellsystem für III/V-Material auf Si- oder allgemein auf Gruppe-IV-Substraten. Die präsentierten Methoden können analog auch auf weitere Materialsysteme angewendet werden. Von technologischem Interesse wäre zum Beispiel die direkte Abscheidung von ternären oder quaternären Materialien auf Si, das Aufwachsen von Materialien mit deutlich unterschiedlicher Gitterkonstante wie GaAs oder InP auf Si oder auch die Abscheidung dieser Materialien auf Ge-Substraten.

Auch auf Seiten der STEM-Messungen gibt es einige Anknüpfungspunkte für zusätzliche Experimente: Zum einen könnte die Genauigkeit der TEM-Probendickenbestimmung über das Si:Ga-Verhältnis in den HAADF-Messungen über komplementäre Methoden überprüft werden. Dafür eignen sich EELS-Untersuchungen, in denen die lokale Probendicke aus dem Verhältnis der integrierten low-loss-Intensität zur zero-loss-Intensität bestimmt werden kann. Eine weitere Möglichkeit wären HAADF-Messungen an Proben, die mittels eines

fokussierten Ionenstrahls (FIB-Präparation) auf eine bestimmte Dicke gedünnt wurden. Zum anderen könnten die, zur Auswertung der Komposition entwickelten, MATLAB-Programme erweitert und automatisiert werden, um bei bekannten Mikroskopparametern ein schnelles Feedback, schon während der HAADF-Messung, zu ermöglichen.

Trotz der bereits sehr guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation bietet die Berücksichtigung weiterer experimenteller Parameter bei der Simulation eine Möglichkeit, um eine noch bessere Übereinstimmung zu erhalten. Die bisher verwendeten vereinfachten Kristallmodelle könnten angepasst werden, um Verspannungen an der Grenzfläche und an Defekten, sowie die Relaxation der gedünnten TEM-Probe korrekt widerzuspiegeln. Außerdem würde die Messung der residuellen Aberrationen des STEMs ihre Berücksichtigung in den Simulationen erlauben.

Eine direkte Verknüpfung des Kristallwachstums mit den STEM-Untersuchungen könnte durch einen TEM-Wachstumshalter realisiert werden, in dem metallorganische Prekursoren zwischen zwei elektronentransparenten Membranen über ein kristallines Substrat geleitet werden. Das ermöglicht, die beim Wachstum auftretenden Prozesse in-situ zu beobachten und die Kinetik der auftretenden Prozesse besser zu verstehen.

KAPITEL 6

Summary

In this work GaP/Si-heterostructures, which were grown by MOVPE, were studied utilizing different TEM techniques. With the high-resolution HAADF technique one is capable of investigating interfaces as well as possible APDs on an atomic scale. Despite the commonly praised more intuitive interpretation in comparison to conventional TEM-measurements, effects beyond pure Z-contrast are observable, making an adequate simulation indispensable. It was shown that the AP-approximation deviates by less than 5% from the more time consuming FP-approximation for TEM-sample thicknesses below 50 nm. If relative intensities are evaluated instead of absolute ones, the AP-approximation is valid for an even wider range of thicknesses. The simulations show that the intensity-ratio of Si:Ga or P:Ga, respectively, is a good measure of the thickness of a sample. This facilitates the direct determination of the local thickness from experimental HAADF images. The influence of chemical intermixing on the HAADF intensity and the optimum detector size was determined by additional simulations at a fixed sample thickness.

The Si-buffers grown on exactly oriented Si-substrates show, unlike theoretical predictions, a clear predominance of the A-type surface reconstruction, in which the dimers are oriented perpendicular to the step edges. This is caused by the H₂-rich growth conditions, which significantly differ from the UHV conditions that were assumed to calculate the surface energies. The GaP-layers grown on these substrates always exhibit P-polarity viewed along the step edges. If this polarity is projected down to the interface, it is dominated by Ga-Si bonds. This is caused by the fact that the P-precursor (TBP) is not fully decomposed at the low growth temperatures and the Si-surface is passivated by hydrogen due to the prior buffer growth. Only in the presence of the Ga-precursor, the P-precursor is decomposed catalytically. By adjusted growth conditions, which provide a pulse of the P-precursor at a higher temperature, the formation of P-Si bonds can be enforced and the

polarity of the GaP-crystal can be reversed on a large scale. This results in a reduction of the APD size, while their density increases.

In contrast to that, the GaP-layers on 2°-misoriented Si-substrates show Ga-polarity viewed along the step edges, which cannot be reversed by the application of TBP at high temperatures. This can be explained by the fact that the Si-buffer is, contrary to expectations, mostly covered by single atomic steps, therefore the width of the terraces is only about 4 nm. Because of the faster growth rate of the Ga-polar GaP that was found along the [110]-direction, it always prevails.

On an atomic scale intermixing of GaP and Si is present at the interface. This was quantified via HAADF-measurements. In thin TEM-samples the intermixing along the interface is directly observable. With respect to the experimental accuracy the investigated samples show the same intermixing behavior. A significant amount of Si can be found in three Ga- and three P-layers. This is in very good agreement with the results from DFT-calculations, which show seven monolayers of intermixing to be energetically favorable. This indicates that it might be the intrinsic interface roughness of the GaP/Si material system. Significant higher growth temperatures, which are used during the growth of Si on GaP, lead to a larger region of intermixing at the interface. Moreover, a higher P-content was found in the Si, which indicates a carry-over effect during the growth.

The APDs that were observed in GaP-layers on exact substrate show an anisotropic shape viewed along [110] or $[\bar{1}10]$, respectively. Viewed along [110], the kinking APBs macroscopically lie on {112}- and {111}-planes, while they run on {110}-planes through the whole layer viewed along $[\bar{1}10]$. This could again be caused by the different growth rates along these directions.

At appropriate experimental conditions the APDs can be detected via STEM, although they should not express conventional Z-contrast. Experiments and simulations for different cameralengths between sample and detector show that the additional contrast of the APDs is due to Huang-scattering, i.e. an increase of thermal diffuse scattering into low angles. This is caused by the fact that the periodicity of the crystal is deteriorated at the APB. In high scattering angles the influence of this effect is small and the chemical analysis is possible. Because of the complex three-dimensional shape of the APDs, the found APBs appear broader than expected from the simple crystal model. Cross-sectional measurements show that the APBs are not fixed to a specific crystal plane but can jump. At positions where the APBs exhibit minimum width, Ga-Ga- and P-P-bonds could be detected. In high resolution images it becomes obvious that the kinking APBs are faceted. Because of this, they can be negatively charged, contrary to the crystal model of the {112}-APD, due to a majority of P-P-bonds.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Einstein, *Annalen der Physik* **322**, 891 (1905), DOI: 10.1002/andp.19053221004.
- [2] Frankfurter allgemeine Zeitung, Einstein muss zittern, URL: <http://www.faz.net/frankfurter-allgemeine-zeitung/feuilleton/einstein-muss-zittern-11368013.html>, Stand: 07.03.2012.
- [3] Frankfurter allgemeine Zeitung, Der schiefe Stecker war's, URL: <http://www.faz.net/aktuell/wissen/physik-chemie/einstein-und-die-neutrinos-der-schiefe-stecker-war-s-11659656.html>, Stand: 07.03.2012.
- [4] M. Knoll und E. Ruska, *Zeitschrift für Physik* **78**, 318 (1932), DOI: 10.1007/BF01342199.
- [5] M. Haider et al., *Nature* **392**, 768 (1998), DOI: 10.1038/33823.
- [6] A. Crewe und J. Wall, *Journal of Molecular Biology* **48**, 375 (1970), DOI: 10.1016/0022-2836(70)90052-5.
- [7] A. V. Crewe, J. Wall, und J. Langmore, *Science (New York, N.Y.)* **168**, 1338 (1970), DOI: 10.1126/science.168.3937.1338.
- [8] O. Krivanek, N. Dellby, und A. Lupini, *Ultramicroscopy* **78**, 1 (1999), DOI: 10.1016/S0304-3991(99)00013-3.
- [9] N. Mukherjee et al., MOVPE III-V material growth on silicon substrates and its comparison to MBE for future high performance and low power logic applications, in *2011 International Electron Devices Meeting*, volume 5, pages 35.1.1–35.1.4, IEEE, 2011.
- [10] S. Liebich et al., *Applied Physics Letters* **99**, 071109 (2011), DOI: 10.1063/1.3624927.
- [11] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, und L. R. Ram-Mohan, *Journal of Applied Physics* **89**, 5815 (2001), DOI: 10.1063/1.1368156.

- [12] B. Kunert, A. Klehr, S. Reinhard, K. Volz, und W. Stolz, *Electronics Letters* **42**, 601 (2006), DOI: 10.1049/el:20060295.
- [13] B. Kunert, K. Volz, und W. Stolz, *Physica Status Solidi (B)* **244**, 2730 (2007), DOI: 10.1002/pssb.200675609.
- [14] W. Harrison, E. Kraut, J. Waldrop, und R. Grant, *Physical Review B* **18**, 4402 (1978), DOI: 10.1103/PhysRevB.18.4402.
- [15] A. Beyer, *Strukturelle Charakterisierung von III/V-Halbleiterschichten auf (001) Silizium mittels Transmissionselektronenmikroskopie*, Diplomarbeit, Universität Marburg, 2009.
- [16] A. Beyer et al., *Journal of Applied Physics* **109**, 083529 (2011), DOI: 10.1063/1.3567910.
- [17] H. Kroemer, *Journal of Crystal Growth* **81**, 193 (1987), DOI: 10.1016/0022-0248(87)90391-5.
- [18] S. F. Fang et al., *Journal of Applied Physics* **68**, R31 (1990), DOI: 10.1063/1.346284.
- [19] M. Grundmann, *Journal of Crystal Growth* **115**, 150 (1991), DOI: 10.1016/0022-0248(91)90729-O.
- [20] G.-P. Tang, A. Lubnow, H.-H. Wehmann, G. Zwinge, und A. Schlachetzki, *Japanese Journal of Applied Physics* **31**, L1126 (1992), DOI: 10.1143/JJAP.31.L1126.
- [21] D. Vanderbilt und C. Lee, *Physical Review B* **45**, 11192 (1992).
- [22] O. Rubel und S. D. Baranovskii, *International journal of molecular sciences* **10**, 5104 (2009), DOI: 10.3390/ijms10125104.
- [23] J. F. Geisz et al., *Applied Physics Letters* **93**, 123505 (2008), DOI: 10.1063/1.2988497.
- [24] Y. Okada und Y. Tokumaru, *Journal of Applied Physics* **56**, 314 (1984), DOI: 10.1063/1.333965.
- [25] P. Deus, U. Volland, und H. A. Schneider, *Physica Status Solidi (a)* **80**, K29 (1983), DOI: 10.1002/pssa.2210800152.
- [26] K. Ishizuka, *Ultramicroscopy* **90**, 71 (2002), DOI: 10.1016/S0304-3991(01)00145-0.
- [27] P. Nellist und S. Pennycook, *Ultramicroscopy* **78**, 111 (1999), DOI: 10.1016/S0304-3991(99)00017-0.

- [28] J. Spence, J. Zuo, und J. Lynch, *Ultramicroscopy* **31**, 233 (1989), DOI: 10.1016/0304-3991(89)90218-0.
- [29] P. A. Doyle und P. S. Turner, *Acta Crystallographica Section A* **24**, 390 (1968), DOI: 10.1107/S0567739468000756.
- [30] A. Weickenmeier und H. Kohl, *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **47**, 590 (1991), DOI: 10.1107/S0108767391004804.
- [31] A. Rosenauer, *Transmission Electron Microscopy of Semiconductor Nanostructures: An Analysis of Composition and Strain State*, Springer, 2003.
- [32] H. Bethe, *Annalen der Physik* **392**, 55 (1928), DOI: 10.1002/andp.19283921704.
- [33] P. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **21**, 131 (1987).
- [34] E. Rutherford, *Philosophical Magazine* **21**, 669 (1911).
- [35] R. F. Loane, P. Xu, und J. Silcox, *Ultramicroscopy* **40**, 121 (1992), DOI: 10.1016/0304-3991(92)90054-N.
- [36] J. M. Cowley und a. F. Moodie, *Acta Crystallographica* **10**, 609 (1957), DOI: 10.1107/S0365110X57002194.
- [37] S. K. Sinha, *Crit. Rev. Solid State Sci.* **3**, 273 (1973).
- [38] R. F. Loane, P. Xu, und J. Silcox, *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **47**, 267 (1991), DOI: 10.1107/S0108767391000375.
- [39] Z. Wang, *Micron* **34**, 141 (2003), DOI: 10.1016/S0968-4328(03)00024-6.
- [40] A. Rosenauer und M. Schowalter, *Microscopy of Semiconducting Materials 2007* **120**, 170 (2008), DOI: 10.1007/978-1-4020-8615-1_36.
- [41] K. Ishizuka, *Acta Crystallographica Section A* **38**, 773 (1982), DOI: 10.1107/S0567739482001594.
- [42] C. R. Hall und P. B. Hirsch, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **286**, 158 (1965), DOI: 10.1098/rspa.1965.0136.
- [43] D. Chadi, *Physical Review Letters* **59**, 1691 (1987), DOI: 10.1103/PhysRevLett.59.1691.
- [44] A. Ishizaka, *Journal of The Electrochemical Society* **133**, 666 (1986), DOI: 10.1149/1.2108651.

- [45] K. Volz et al., Journal of Crystal Growth **315**, 37 (2011), DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.10.036.
- [46] B. Kunert, I. Németh, S. Reinhard, K. Volz, und W. Stolz, Thin Solid Films **517**, 140 (2008), DOI: 10.1016/j.tsf.2008.08.077.
- [47] E. Lietke, *Untersuchungen der inneren GaP/Si-Grenzfläche durch selektives Ätzen und Rasterkraftmikroskopie*, Bachelorarbeit, Universität Marburg, 2010.
- [48] T. Torunski, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur quantitativen Analyse N-haltiger III/V-Halbleiterheterostrukturen*, Doktorarbeit, Universität Marburg, 2005.
- [49] K. L. Westra, A. W. Mitchell, und D. J. Thomson, Journal of Applied Physics **74**, 3608 (1993), DOI: 10.1063/1.354498.
- [50] R. Erni, M. Rossell, C. Kisielowski, und U. Dahmen, Physical Review Letters **102**, 1 (2009), DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.096101.
- [51] J. Taftø und J. C. H. Spence, Journal of Applied Crystallography **15**, 60 (1982), DOI: 10.1107/S0021889882011352.
- [52] I. Németh, *Transmission electron microscopic investigations of heteroepitaxial III/V semiconductor thin layer and quantum well structures*, Doktorarbeit, Universität Marburg, 2008.
- [53] I. Németh, B. Kunert, W. Stolz, und K. Volz, Journal of Crystal Growth **310**, 4763 (2008), DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.07.105.
- [54] E. Spiecker, Inst. Phys. Conf. Ser. **180**, 233 (2003).
- [55] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, 1993.
- [56] M. Haider, Ultramicroscopy **75**, 53 (1998), DOI: 10.1016/S0304-3991(98)00048-5.
- [57] J. Barthel, *Ultra-Precise Measurement of Optical Aberrations for Sub-Ångström Transmission Electron Microscopy*, Doktorarbeit, RWTH Aachen, 2007.
- [58] F. Zemlin, K. Weiss, P. Schiske, W. Kunath, und K.-H. Herrmann, Ultramicroscopy **3**, 49 (1978), DOI: 10.1016/S0304-3991(78)80006-0.
- [59] S. Uhlemann, Ultramicroscopy **72**, 109 (1998), DOI: 10.1016/S0304-3991(97)00102-2.
- [60] M. Born und E. Wolf, *Principles of optics*, Pergamon Press, Oxford, 1970.

- [61] O. Scherzer, *Journal of Applied Physics* **20**, 20 (1949), DOI: 10.1063/1.1698233.
- [62] O. Scherzer, *Optik* **2**, 114 (1947).
- [63] J. Zach, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **363**, 316 (1995), DOI: 10.1016/0168-9002(95)00056-9.
- [64] O. Scherzer, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **74**, 1154 (1970).
- [65] M. Haider, *Ultramicroscopy* **81**, 163 (2000), DOI: 10.1016/S0304-3991(99)00194-1.
- [66] B. Freitag, D. O. Klenov, H. S. von Harrach, A. J. D’Alfonso, und L. J. Allen, Chemical mapping at the atomic level using energy dispersive x-ray spectroscopy, in *Proceedings of the Microscopy Conference 2011*, 2011.
- [67] L. J. Allen, A. J. D’Alfonso, B. Freitag, und D. O. Klenov, *MRS Bulletin* **37**, 47 (2012), DOI: 10.1557/mrs.2011.331.
- [68] P. L. Galindo et al., *Ultramicroscopy* **107**, 1186 (2007), DOI: 10.1016/j.ultramic.2007.01.019.
- [69] J. M. Gibson und M. M. J. Treacy, *Ultramicroscopy* **14**, 345 (1984), DOI: 10.1016/0304-3991(84)90219-5.
- [70] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy : theory and practice*, Academic Press, 2nd editio edition, 1999.
- [71] T. Yamazaki et al., *Ultramicroscopy* **98**, 305 (2004), DOI: 10.1016/j.ultramic.2003.08.023.
- [72] P. Hartel, *Ultramicroscopy* **63**, 93 (1996), DOI: 10.1016/0304-3991(96)00020-4.
- [73] E. James, *Ultramicroscopy* **78**, 125 (1999), DOI: 10.1016/S0304-3991(99)00018-2.
- [74] E. Okunishi et al., *Microscopy and Microanalysis* **15**, 164 (2009), DOI: 10.1017/S1431927609093891.
- [75] R. Ishikawa et al., *Nature materials* **10**, 278 (2011), DOI: 10.1038/nmat2957.
- [76] J. M. Lebeau und S. Stemmer, *Ultramicroscopy* **108**, 1653 (2008), DOI: 10.1016/j.ultramic.2008.07.001.
- [77] A. Rosenauer et al., *Journal of Physics: Conference Series* **209**, 012009 (2010), DOI: 10.1088/1742-6596/209/1/012009.

- [78] H. Döscher et al., Journal of Crystal Growth **315**, 16 (2011), DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.08.017.
- [79] I. Santos, L. Marqués, und L. Pelaz, Physical Review B **74**, 1 (2006), DOI: 10.1103/PhysRevB.74.174115.
- [80] D. Williams und C. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, 1st edition, 1996.
- [81] O. Alerhand et al., Physical Review Letters **64**, 2406 (1990), DOI: 10.1103/PhysRevLett.64.2406.
- [82] B. Swartzentruber, Y.-W. Mo, R. Kariotis, M. Lagally, und M. Webb, Physical Review Letters **65**, 1913 (1990), DOI: 10.1103/PhysRevLett.65.1913.
- [83] A. Hoeven, J. Lenssinck, D. Dijkkamp, E. van Loenen, und J. Dieleman, Physical Review Letters **63**, 1830 (1989), DOI: 10.1103/PhysRevLett.63.1830.
- [84] S. Brückner, H. Döscher, P. Kleinschmidt, und T. Hannappel, Applied Physics Letters **98**, 211909 (2011), DOI: 10.1063/1.3593195.
- [85] A. Beyer et al., Manuskript in Vorbereitung .
- [86] A. R. Laracuente und L. J. Whitman, Surface Science **545**, 70 (2003), DOI: 10.1016/j.susc.2003.08.038.
- [87] H. Döscher et al., Applied Physics Letters **93**, 172110 (2008), DOI: 10.1063/1.3009570.
- [88] I. Németh, B. Kunert, W. Stolz, und K. Volz, Journal of Crystal Growth **310**, 1595 (2008), DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.127.
- [89] M. L. Yu, D. J. Vitkavage, und B. S. Meyerson, Journal of Applied Physics **59**, 4032 (1986), DOI: 10.1063/1.336708.
- [90] M. L. Yu, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **2**, 446 (1984), DOI: 10.1116/1.572363.
- [91] Y. Wang, X. Chen, und R. J. Hamers, Physical Review B **50**, 4534 (1994), DOI: 10.1103/PhysRevB.50.4534.
- [92] E. Kooi, Journal of The Electrochemical Society **111**, 1383 (1964), DOI: 10.1149/1.2426010.

-
- [93] H. Hirayama und T. Tatsumi, *Applied Physics Letters* **55**, 131 (1989), DOI: 10.1063/1.102122.
- [94] V. Grillo, *Ultramicroscopy* **109**, 1453 (2009), DOI: 10.1016/j.ultramic.2009.07.010.
- [95] V. Grillo et al., *Journal of Physics: Conference Series* **326**, 012006 (2011), DOI: 10.1088/1742-6596/326/1/012006.
- [96] Z. Wang, *Ultramicroscopy* **53**, 73 (1994), DOI: 10.1016/0304-3991(94)90106-6.
- [97] A. Y. Borisevich, A. R. Lupini, und S. J. Pennycook, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **103**, 3044 (2006), DOI: 10.1073/pnas.0507105103.
- [98] S. D. Findlay et al., *Ultramicroscopy* **110**, 903 (2010), DOI: 10.1016/j.ultramic.2010.04.004.
- [99] R. Nötzel, L. Däweritz, und K. Ploog, *Physical Review B* **46**, 4736 (1992), DOI: 10.1103/PhysRevB.46.4736.
- [100] J. Platen et al., *Journal of Applied Physics* **85**, 3597 (1999), DOI: 10.1063/1.369720.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Kristallmodelle der Einheitszellen von Si und GaP	7
2.2	Bandlücke gegen Gitterkonstante relevanter Halbleiter	9
2.3	Vereinfachtes Modell einer ladungsneutralen GaP/Si-Grenzfläche	10
2.4	Modell der Antiphasendomänen an der Si-Oberfläche	11
2.5	Unterscheidbare Wachstumsmodi	12
2.6	Herleitung des Verspannungstensors	13
2.7	Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Probe	14
2.8	Streuung an einem einzelnen Atom.	17
2.9	Streuung an einer Einheitszelle.	18
2.10	Veranschaulichung der Ewald-Konstruktion.	20
2.11	Zerlegung von \vec{k} und \vec{k}_0	23
2.12	Schematische Darstellung zur Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung	27
3.1	Schematische Darstellung der bei der MOVPE auftretenden Prozesse	36
3.2	Prinzip des AFMs	39
3.3	Prinzip des selektiven Ätzens	40
3.4	Querschnittsprobenpräparation	42
3.5	Aufsichtsprobenpräparation	43
3.6	Aufbau des JEOL 2200FS Mikroskops	44
3.7	Vereinfachter Strahlengang im TEM-Modus	47
3.8	Vereinfachter Strahlengang im CBED-Modus	48
3.9	Vereinfachter Strahlengang im STEM-Modus	50
3.10	Vorgehensweise bei der Bestimmung des Verspannungstensors	57
3.11	Zusammenhang von Probendicke und beobachteter Verspannung	57
4.1	Vergleich der verschiedenen Approximationen bei der Simulation	60
4.2	Intensitätsverhältnis von P und Ga in Abhängigkeit der Probendicke	61
4.3	Dicken-Konzentrations-Matrix in $\langle 001 \rangle$ -Orientierung	62

4.4	Dicken-Konzentrations-Matrix in $\langle 110 \rangle$ -Orientierung	63
4.5	Dickenabhängigkeit der Ga, P und Si Intensität	65
4.6	Intensität in Abhängigkeit der Komposition in $\langle 001 \rangle$ -Orientierung	66
4.7	Intensität in Abhängigkeit der Komposition in $\langle 110 \rangle$ -Orientierung	67
4.8	Strahlprofile und zugehörige Kontrasttransferfunktionen	68
4.9	Einfluss der Strahlgröße auf die HAADF-Intensität	69
4.10	Variation des Detektorinnenwinkels	71
4.11	Variation des Detektorauswinkels	72
4.12	Rasterkraftmikroskopie an der freigelegten Grenzfläche (exakt)	76
4.13	Rasterkraftmikroskopie an der freigelegten Grenzfläche (fehlorientiert)	77
4.14	LEED an Si-Puffer auf exaktem Substrat	78
4.15	LEED an Si-Puffer auf 2° -fehlorientiertem Substrat	78
4.16	Modell der Oberflächenrekonstruktion des Siliziums	79
4.17	Dunkelfeldaufnahmen der GaP/Si-Heterostruktur auf exaktem Substrat	81
4.18	CBED an GaP auf exaktem Substrat	82
4.19	Modell für D_A -rekonstruiertes Si und Ga-polares GaP	83
4.20	Dunkelfeldaufnahmen der Heterostruktur auf fehlorientiertem Substrat	83
4.21	(002)-Dunkelfeldaufnahmen der geänderten Heterostruktur auf fehlorientiertem Substrat	84
4.22	CBED an GaP auf fehlorientiertem Substrat	85
4.23	Beispiel für die mögliche Nachbearbeitung von HAADF-Aufnahmen	88
4.24	Vergleich von simulierter und experimenteller HAADF-Intensität	90
4.25	Kompositionskarte der Heterostruktur auf exaktem Substrat	91
4.26	Kompositionsdifferenz der beiden Untergitter für exaktes Substrat	93
4.27	HAADF-Aufnahmen der Heterostruktur auf fehlorientiertem Substrat	95
4.28	Kompositionskarte der Heterostruktur auf fehlorientiertem Substrat	96
4.29	Kompositionsdifferenz der beiden Untergitter für fehlorientiertes Substrat	97
4.30	HAADF-Aufnahme der Heterostruktur auf exaktem Substrat (200 kV)	98
4.31	Kompositionskarte der Heterostruktur auf exaktem Substrat bei 200 kV	99
4.32	Kompositionsdifferenz der beiden Untergitter für exaktes Substrat (200 kV)	100
4.33	Relative Grenzflächenenergie in Abhängigkeit der Anzahl der durchmischten Lagen.	103
4.34	Modell der Polarität bei fehlorientiertem Substrat.	104
4.35	Variation des TBP-Drucks im ersten Puls während der Nukleation	106
4.36	Konventionelles TEM an der veränderten Grenzfläche	108
4.37	Modell für D_A -rekonstruiertes Si und Ga-polares GaP	109
4.38	HAADF-Aufnahme der veränderten Grenzfläche	111
4.39	Kompositionskarte der veränderten Grenzfläche	112

4.40	Kompositionsdivergenz der beiden Untergitter für die veränderte Grenzfläche	113
4.41	Modell der Polarität bei fehlorientiertem Substrat (P-reiche Grenzfläche).	114
4.42	HAADF-Aufnahmen der inversen Si/GaP-Grenzfläche	115
4.43	Kompositionskarte der Doppelheterostruktur ($[\bar{1}10]$ -Orientierung)	117
4.44	Kompositionskarte der Doppelheterostruktur ($[110]$ -Orientierung)	118
4.45	Kompositionsdivergenz der beiden Untergitter für die inverse Grenzfläche .	119
4.46	EDX-Profil senkrecht zur Grenzfläche	121
4.47	Modell der anisotropen APD-Form	123
4.48	Strukturmodell der beobachteten APBs	124
4.49	Niedrigaufgelöste HAADF-Aufnahme in $[001]$ -Betrachtungsrichtung	125
4.50	Simulation der HAADF-Intensität einer $\{111\}$ -APD in Aufsichtsgometrie	128
4.51	HAADF-Aufnahmen einer APD für verschiedenen Kameralängen (unterer Detektor)	130
4.52	HAADF-Aufnahmen einer APD für verschiedenen Kameralängen (oberer Detektor)	131
4.53	Simulation der Intensität für verschiedene Kameralängen	132
4.54	Quantifizierung der HAADF-Aufnahme einer APB in $[001]$ -Betrachtungs- richtung	134
4.55	Unterschied des bestimmten APD-Gehalts bei Auswertung der beiden Un- tergitter	136
4.56	HAADF-Aufnahmen einer APB in $[001]$ -Betrachtungsrichtung	137
4.57	HAADF-Aufnahme einer annihilierenden APD	138
4.58	HAADF-Aufnahme einer annihilierenden APD (fehlorientiertes Substrat)	139
4.59	HAADF-Aufnahme einer nicht-annihilierenden APD	140

Tabellenverzeichnis

3.1	Liste der Aberrationskoeffizienten	53
4.1	Eckdaten der verwendeten STEM	73
4.2	Übersicht der untersuchten Proben	74

Abkürzungsverzeichnis

ABF	<u>A</u> nnular <u>b</u> right <u>f</u> ield
AES	<u>A</u> uger <u>e</u> lectron <u>s</u> pectroscopy
AFM	<u>A</u> tomie <u>f</u> orce <u>m</u> icroscopy
AP	<u>A</u> bsorptive <u>P</u> otentiale
APB	<u>A</u> nti-phase <u>b</u> oundary
APD	<u>A</u> nti-phase <u>d</u> omain
C_s	Sphärischer Aberrationskoeffizient
CBED	<u>C</u> onvergent <u>b</u> eam <u>e</u> lectron <u>d</u> iffraction
CL	<u>C</u> ore <u>l</u> oss
CMOS	<u>C</u> omplementary <u>m</u> etal- <u>o</u> xide <u>s</u> emiconductor
COLC	<u>C</u> enter of the <u>L</u> aue <u>c</u> ircle
CTF	<u>C</u> ontrast- <u>t</u> ransferfunction
DFT	<u>D</u> ichtefunktionaltheorie
EDX	<u>E</u> nergy <u>d</u> ispersive <u>X</u> -ray spectroscopy
EELS	<u>E</u> lectron <u>e</u> nergy <u>l</u> oss spectroscopy
fcc	<u>F</u> ace <u>c</u> entered <u>c</u> ubic
FEG	<u>F</u> ield <u>e</u> mission gun
FIB	<u>F</u> ocussed ion beam
FME	<u>F</u> low-rate <u>m</u> odulated <u>e</u> pitaxy
FP	<u>F</u> rozen phonon
GaAs	<u>G</u> allium <u>a</u> rsenid
GaP	<u>G</u> allium <u>p</u> hosphid
Ge	<u>G</u> ermanium
HAADF	<u>H</u> igh- <u>a</u> ngle <u>a</u> nnular <u>d</u> ark <u>f</u> ield
HOLZ	<u>H</u> igher <u>o</u> der <u>L</u> aue <u>z</u> ones
HRTEM	<u>H</u> igh- <u>r</u> esolution <u>t</u> ransmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy
LEED	<u>L</u> ow <u>e</u> nergy <u>e</u> lectron <u>d</u> iffraction
LL	<u>L</u> ow <u>l</u> oss
LPE	<u>L</u> iquid phase epitaxy

MAADF	<u>M</u> edium- <u>a</u> ngle <u>a</u> nnular <u>d</u> ark <u>f</u> ield
MBE	<u>M</u> olecular <u>b</u> eam <u>e</u> pitaxy
MOVPE	<u>M</u> etal <u>o</u> rganic <u>v</u> apour <u>p</u> hase <u>e</u> pitaxy
PIPS	<u>P</u> recision <u>i</u> on <u>p</u> olishing <u>s</u> ystem
PPA	<u>P</u> ea <u>k</u> - <u>p</u> airs <u>a</u> nalysis
RHEED	<u>R</u> eflection <u>h</u> igh <u>e</u> nergy <u>e</u> lectron <u>d</u> iffraction
RMS	<u>R</u> oot <u>m</u> ean <u>s</u> quare
SHG	<u>S</u> econd <u>h</u> armonic generation
Si	<u>S</u> ilizium
STEM	<u>S</u> canning <u>t</u> ransmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy
STM	<u>S</u> canning <u>t</u> unneling <u>m</u> icroscopy
TBA <u>s</u>	<u>T</u> ertiär <u>b</u> uthylarsin
TBP	<u>T</u> ertiär <u>b</u> uthylposphin
TDS	<u>T</u> hermal <u>d</u> iffuse <u>s</u> cattering
TeGa	<u>T</u> riethyl <u>g</u> allium
TEM	<u>T</u> ransmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy
UHV	<u>U</u> ltrahoch <u>v</u> akuum
WW	<u>W</u> echsel <u>w</u> irkung
XPS	<u>X</u> -ray photoelectron spectroscopy
ZL	<u>Z</u> ero <u>l</u> oss
ZOLZ	<u>Z</u> eroth <u>o</u> rd <u>e</u> r <u>L</u> au <u>e</u> <u>z</u> one

ANHANG A

Lebenslauf

- 03.02.1984** geboren in Frankenberg
- 1994-2003** Besuch des Gymnasiums Edertalschule, Frankenberg
- 2003** Abitur
- 2003-2009** Studium der Physik an der Philipps-Universität Marburg
- 2009** Physik-Diplom, Titel der Arbeit:
*Strukturelle Charakterisierung
von III/V-Halbleiterschichten
auf (001) Silizium
mittels Transmissionselektronenmikroskopie*
- 2009-2012** Doktorand am Wissenschaftlichen Zentrum für
Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg
- 2009-2011** Kollegiat des europäischen Graduiertenkolleg, *Electron-Electron
Interactions in Solids*, Philipps-Universität Marburg

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Prof. Dr. Kerstin Volz möchte ich mich bedanken für die Möglichkeit meine Doktorarbeit anzufertigen. Vielen Dank für die gute Betreuung und die immer spannenden Ideen, die die Arbeit voran gebracht haben.

Prof. Dr. Wolfram Heimbrodts möchte ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Prof. Dr. Kerstin Volz und Dr. Wolfgang Stolz danke ich für die Aufnahme in das Struktur und Technologie Forschungslabor und ihre ständige Diskussionsbereitschaft.

Allen meinen Korrekturlesern und MATLAB-Helfern möchte ich für ihr Feedback danken, das den Inhalt dieser Arbeit merklich verbessert hat: Vielen Dank Rafael Fritz, Benedikt Haas und Jens Ohlmann, ich werde mich revanchieren.

Dr. Kakhaver Jandieri und Dr. Ralf Tonner möchte ich vielfach für die DFT-Rechnungen danken, die die experimentellen Daten auch mit Theorie unterfüttern.

Dem Rest der TEM-Mafia möchte ich für die vielen interessanten Diskussionen und neue Denkanstöße danken. Das sind im einzelnen Rafael Fritz, Katharina Gries, Benedikt Haas, Nikolai Knaub, Jens Ohlmann, Regina Schmitt, Vivien Voßbürger und Tatjana Wegele.

Den Mitgliedern der Epitaxie-Mafia möchte ich dafür danken, dass sie immer mich immer mit interessanten Proben versorgt haben und auch mal auf komische Sonderwünsche von mir eingegangen sind. Stellvertretend seien hier Bernardette Kunert, Sven Liebich,

Peter Ludewig, Jens Ohlmann und Martin Zimprich genannt.

Unseren Technikern gilt ein besonderer Dank dafür, dass sie alle Geräte am laufen halten und bei Bedarf auch wieder zum laufen bringen. Auf Seiten der Epitaxie sind das Stefan Reinhard und Thomas Ochs und für unsere TEM(s) sorgen Celina Becker und Michael Hellwig.

Unserem Sekretariat, bestehend aus Isabell Kimmel und Elke Vaupel, möchte ich ganz lieb für die ganze Organisationsarbeit danken, die sie täglich für uns übernehmen.

Dem gesamten STRL-Team für die super Atmosphäre sowohl bei der Arbeit als auch mal bei ausseruniversitären Schandtaten. Ich versuche mich jetzt an einer hoffentlich vollständigen Aufzählung aller aktuellen und ehemaligen Mitglieder, mit denen ich während meiner Doktorarbeit zusammengearbeitet habe: Andreas Arndt, Celina Becker, Ronald Buß, Rafael Fritz, Katharina Gries, Benedikt Haas, Bernd Heinen, Kakhabe Jandieri, Christoph Jurecka, Isabell Kimmel, Nikolai Knaub, Alexander König, Bernardete Kurnert, Sven Liebich, Eugen Lietke, Peter Ludewig, Christian Lück, Björn Jakob Müller, Igor Nemeth, Thomas Ochs, Jens Ohlmann, Andreas Oppermann, Markus Riotte, Stefan Reinhard, Regina Schmitt, Mino Sparenberg, Dr. Wolfgang Stolz, Philipp Treuherz, Elke Vaupel, Stephen Vogel, Prof. Dr. Kerstin Volz, Vivien Voßebürger, Antje Weber, Tatjana Wegele, Katharina Werner, Wiebke Witte, Stefan Ziegler und Martin Zimprich.

Sehr großer Dank gebührt auch anderen Arbeitsgruppen: Den Mitarbeitern am Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen danke ich vielmals für die Möglichkeit ihre Mikroskope zu nutzen. Insbesondere möchte ich dabei Dr. Martina Luysberg für die kompetente Betreuung am STEM danken. Der Firma JEOL danke ich für die Ermöglichung der STEM-Messungen an den Mikroskopen in Darmstadt und Hamburg. Besonders möchte ich hier Masahiro Kawasaki danken, sowohl für die Messungen als auch für die Hilfe bei Fragen bezüglich der Mikroskope. Der AG Molekulare Festkörperphysik um Prof. Gregor Witte bin ich sehr dankbar für die LEED-Messungen.

All meinen Freunden möchte ich für die schöne Zeit abseits der Uni danken. Da ich niemanden vergessen will, verzichte ich auf eine Aufzählung und hoffe, dass sich alle angesprochen fühlen.

Ein großer Dank gilt auch meiner Familie, die mich während der Doktorarbeit immer unterstützt hat.

Zu guter Letzt möchte ich mich auch bei meiner Freundin Katja bedanken. Es gibt bestimmt 100 verschiedene Gründe, warum ich dir danken muss. Darum nur soviel:

Danke, dass es dich gibt.